UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences-Chimiques

PAR

M. GASTON ESTEVA

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques et les éthers oxydes phénoliques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 Décembre 1910 devant la Commission d'examen.

Président : *M. MULLER.*

Examinateurs : *MM. GUYOT. WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy,

Mention Sciences-Chimiques

PAR

M. GASTON ESTEVA

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE

1re THÈSE. — Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques et les éthers oxydes phénoliques.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 9 Décembre 1910 devant la Commission d'examen.

ACAD. LORRAIN BIBL.

Président : *M. MULLER.*

Examinateurs : *MM. GUYOT, WAHL.*

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✲, I ❁.

Assesseur

M. PETIT, ✲ I ❁, ⛄.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✲, I ❁, C ⛄.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C✲, I ❁, C⛄ ; FRIANT, ✲, I ❁ ; HALLER, O✲, I ❁ ; BLONDLOT, O ✲, I ❁ ; CARTAN, ✲, I ❁ ; BLAISE, I ❁.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ❁.

Professeurs

MM.	LE MONNIER, ✲, I ❁, ⛄.	*Botanique.*
	FLOQUET, ✲, I ❁.	*Analyse.*
	THOULET, ✲, I ❁.	*Géologie et Minéralogie.*
	MOLK, ✲, I ❁	*Mécanique rationelle.*
	CUÉNOT, I ❁	*Zoologie.*
	GUNTZ, ✲, I ❁	*Chimie minérale.*
	VOGT, I ❁.	*Mathématiques appliquées.*
	PETIT, ✲, I ❁, ⛄	*Chimie agricole.*
	MULLER, I ❁.	*Chimie physique et électrochimie.*
	NICKLÈS, ✲, I ❁	*Géologie.*
	MINGUIN, I ❁, ⛄	*Chimie.*
	GUTTON, I ❁	*Physique.*
	ROTHÉ, I ❁	*Physique.*
	GRIGNARD, I ❁.	*Chimie organique.*
	GUYOT, I ❁.	*Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
	WAHL, A ❁.	*Chimie industrielle.*

Professeurs adjoints

MM.	GAIN, I ❁.	*Botanique.*
	BOUIN, I ❁, ⛄	*Zoologie appliquée.*

Chargé de cours

M.	BOUTROUX, A ❁.	*Calcul différentiel et intégral.*

Maîtres de conférences

MM.	MAUDUIT, I ❁	*Electrotechnique.*
	REBOUL, A. ❁	*Physique.*

Directeurs de Laboratoire

MM.	HAHN, A ❁.	*Laboratoire de Mécanique appliquée.*
	WENCELIUS..	*Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé d'un cours complémentaire

M.	MARSAL, I ❁.	*Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ❁.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547223_0017

A MES MAITRES

MONSIEUR A. GUYOT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

ET

MONSIEUR A. WAHL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Hommage de profonde reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques et les éthers-oxydes phénoliques.

INTRODUCTION

La plupart des acides α cétoniques jouissent de la propriété de se condenser avec les carbures aromatiques en présence d'acide sulfurique concentré. Cette réaction, observée pour la première fois par Bœttinger (1) sur l'acide pyruvique $CH_3—CO—CO_2H$, peut se formuler de la manière suivante :

$$CH_3—CO—CO_2H + 2\,R—C_6H_5 = CH_3—\underset{\displaystyle C_6H_4—R}{\overset{\displaystyle C_6H_4—R}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CO_2H + H_2O$$

Acide pyruvique. — Acide α diphénylpropionique.

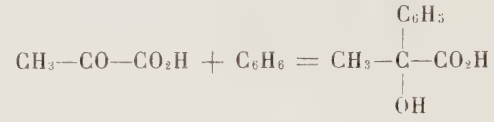
Le mode opératoire, tel que le décrit Bœttinger (1) dans l'action du benzène sur l'acide pyruvique, est le suivant : on laisse tomber goutte à goutte l'acide pyruvique dans dix fois son volume d'acide sulfurique concentré et refroidi, on ajoute ensuite le carbure et on agite. Il ne faut pas que la température dépasse $+10^o$ car il se dégagerait de l'anhydride carbonique et l'on n'obtiendrait qu'un carbure par suite d'une réaction plus profonde. On verse la couche sulfurique dans l'eau maintenue froide d'où le produit de condensation se sépare du carbure qui n'a pas réagi. On obtient ainsi une masse cristalline que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Bien que Bœttinger n'ait obtenu que des acides α diphénylpropioniques, il est très probable que la réaction s'est effectuée en deux phases :

---

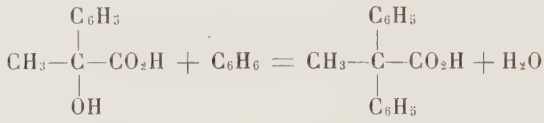
(1) Bœttinger, *Berichte* t. XIV (2) p. 1595 ; 1881.

dans une première phase, il se formerait un acide atrolactique :



Acide pyruvique. Acide atrolactique.

par simple addition des composants ;
une nouvelle molécule de carbure entrerait ensuite en réaction dans une seconde phase et conduirait, par élimination d'une molécule d'eau, à un acide α diphénylpropionique :



Acide atrolactique. Acide α diphénylpropionique.

A l'appui de cette hypothèse, nous signalerons un mémoire du même auteur sur l'obtention de l'acide bibromoatrolactique (1) à partir du benzène et de l'acide bibromopyruvique et de l'acide méthylbibromoatrolactique (2) en remplaçant dans la préparation précédente le benzène par le toluène.

Comme cas particulier de cette réaction très générale, nous devons citer l'acide glyoxylique (3) : $\begin{matrix} O \\ \diagdown\!\!\!\!\diagup \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CO_2H$, acide aldéhyde, qui peut être considéré comme le premier terme des acides α cétoniques et qui se condense dans les mêmes conditions avec les carbures aromatiques.

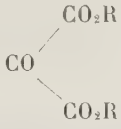
Parmi les acides bibasiques α cétoniques, Bœttinger ne fait que signaler l'acide mésoxalique : $CO(CO_2H)_2$ (4) qui donnerait une combinaison avec le toluène en présence d'acide sulfurique concentré : « *Interesse dürfte die Angabe haben, dass die Tribombrenztraubensaüre weder mit Benzol noch mit Toluol*

(1) Bœttinger. *Berichte* t. XIV (1) p. 1236; 1881.
(2) Bœttinger. *Berichte* t. XIV (2) p. 1597; 1881.
(3) Bœttinger. *Berichte* t. XIV (1) p. 1235; 1881.
(4) Bœttinger. *Berichte* t. XIV (1) p. 1239; 1881.

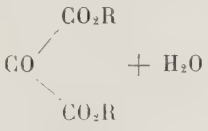
in Reaction tritt, wœhrend die Mesoxalsaüre leicht die Elemente des Toluols aùfnimmt. » Depuis cette courte mention, qui remonte à 1881, aucun renseignement n'a été publié sur le produit qui a pu se former dans cette condensation.

Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de reprendre l'étude de cette réaction en nous adressant, non plus à l'acide mésoxalique libre, mais à ses éthers qui présentent l'avantage de conduire à des produits de condensation beaucoup plus maniables. Nous montrerons, en effet, dans le cours de ce travail, que les acides, qui dérivent de ces produits de condensation par saponification, sont d'une extrême instabilité alors que les éthers correspondants sont très stables et peuvent être distillés sans altération.

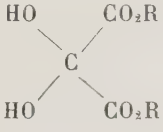
Les *éthers mésoxaliques* ou *oxomaloniques :*



qui constituent le point de départ de nos recherches sont des liquides huileux, d'une couleur jaune ambré, doués d'une odeur faible non désagréable ; ils absorbent avidement l'humidité atmosphérique en donnant des hydrates incolores et bien cristallisés, répondant à la formule suivante :

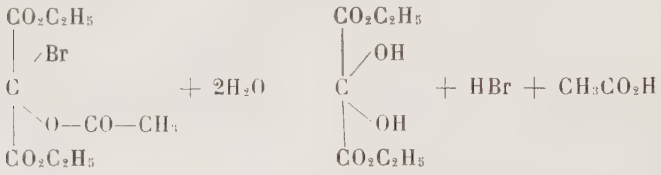


Le dégagement de chaleur et la décoloration du produit qui accompagnent cette hydratation semblent indiquer que la molécule d'eau s'est fixée sur le carbonyle cétonique. On admet généralement qu'il s'est formé un *éther dioxymalonique* de constitution :



Nous trouvons mentionné pour la première fois le mésoxalate d'éthyle dans un mémoire de Deichsel (1) qui le prépare par action de l'iodure d'éthyle sur le mésoxalate d'argent (Cf. Petrieff) (2).

Bien plus tard Conrad et Brückner (3) l'ont obtenu en saponifiant par l'eau le bromotartronate d'éthyle acétylé :



Vers la même époque parut un mémoire de R. Anschütz et E. Parlato (4) sur la préparation du mésoxalate d'éthyle par éthérification du mésoxalate de baryum au moyen de l'alcool absolu et de l'acide chlorhydrique sec, mémoire où l'on trouve pour la première fois une description exacte du produit et de son hydrate.

Enfin Anschütz et Pauly (5) ont également signalé sa formation par décomposition pyrogénée du dioxosuccinate d'éthyle :

$$CO_2C_2H_5—CO—CO—CO_2C_2H_5 \ — \ CO = CO(CO_2C_2H_5)_2$$

Mais, malgré tous ces travaux, les éthers mésoxaliques constituaient des produits rares et très incomplètement étudiés lorsqu'en 1903 MM. Bouveault et Wahl publièrent les premiers résultats de leurs recherches sur l'action des vapeurs nitreuses sur les groupements méthyléniques compris entre deux radicaux négatifs. Ils montrèrent que les vapeurs nitreuses constituent un agent d'oxydation spécial permettant de transformer très commodément les groupes méthyléniques en groupements cétoniques et préparèrent ainsi successivement :

---

(1) Deischel. *Liebieg u. Kopp Jahresbericht.* p. 639; 1864. et *Bull. Soc. Chim.* (1re série) t. 3. p. 299; 1865.
(2) Petrieff. *Berichte.* t. VII p. 400; 1874.
(3) Conrad et Brückner. *Berichte.* t. XXIV (2) p. 3000; 1891.
(4) Anschütz et Parlato. *Berichte.* t. XXV (2) p. 3615; 1892.
(5) Anschütz et Pauly. *Berichte.* t. XXVII (2) p. 1731; 1894.

les éthers mésoxaliques (1) : $CO(CO_2R)_2$.
les éthers dicétobutyriques (2) : $CH_3—CO—CO—CO_2R$.
les éthers benzoylglyoxyliques (3) : $C_6H_5—CO—CO—CO_2R$.

par l'action respective des vapeurs nitreuses sur les éthers maloniques, les éthers acétylacétiques et les éthers benzoylacétiques.

Les éthers mésoxaliques, devenus dès lors facilement accessibles, font aussitôt l'objet de nombreuses recherches parmi lesquelles nous citerons les travaux de MM. Schmitt (4), Curtiss et ses élèves (5), Guyot et ses élèves (6).

On a signalé depuis de nouveaux modes d'obtention de l'éther mésoxalique : décomposition pyrogénée du bromonitromalonate d'éthyle (Willstaetter et Hottenroth) (7) :

$$Br(NO_2)C(CO_2C_2H_5)_2 = CO(CO_2C_2H_5)_2 + NOBr$$

réduction de l'éther oxalique (Traube) (8) ; saponification par la glace du bromotartronate d'éthyle (Philippo) (9) :

$$Br—C(OH)(CO_2C_2H_5)_2 + H_2O = (HO)_2C(CO_2C_2H_5)_2 + HBr$$

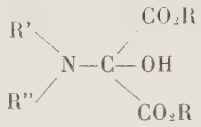
mais ces différents modes de préparation nous semblent peu pratiques dès qu'on veut disposer de quantités un peu importantes d'éther mésoxalique et c'est à la méthode de MM. Bouveault et Wahl que nous avons eu recours pour préparer la matière première nécessaire à nos recherches.

Les éthers mésoxaliques, dont nous venons de rappeler brièvement les modes de préparation et les propriétés, se condensent avec un grand nombre de molécules parmi lesquelles nous citerons : les amines aromatiques, les carbures benzéniques, les éthers-oxydes phénoliques et les phénols.

---

(1) Bouveault et Wahl. *C. R.* t. 137 p. 196 ; 1903, et *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 29 p. 964 ; 1903.
(2) Bouveault et Wahl. *C. R.* t. 139 p. 134 ; 1905, et *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 33 p. 478 ; 1905.
(3) A. Wahl. *C. R.* t. 144 p. 242 ; 1907, et *Bull. Soc. Chim.* (4e série) t. 1. p. 461 ; 1907.
(4) Schmitt. *C. R.* t. 140 p. 1400 ; 1904.
(5) R. S. Curtiss. *Am. Chem. Journ.* t. 33 p. 603 ; 1905, et t. 35 p. 477 ; 1906. — V. aussi *Journ. Am. Chem. Soc.* t. 30 p. 1264 ; 1908.
(6) Guyot et Michel. *C. R.* t. 148 p. 229 ; 1909, et *Bull. Soc. Chim.* (4e série) t. 3 p. 803 ; 1908. — Guyot et Esteva. *C. R.* t. 148 p 564 et 719 ; 1909, et *Bull. Soc. Chim.* (4e série) t. 5 p. 1047 ; 1909.
(7) Willstaetter et Hottenroth. *Berichte.* t. XXXVII (2) p. 1731 ; 1904.
(8) Traube. *Berichte.* t. XL (4) p. 4949 ; 1907.
(9) Philippo. *Rec. Trav. Pays-Bas.* (2e série) t. 14 p. 121 ; 1910.

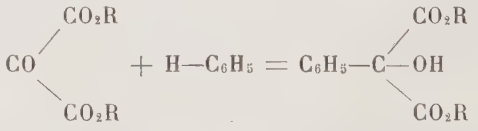
La condensation des éthers mésoxaliques avec les amines a été étudiée par MM. Guyot et Michel (1) qui ont obtenu dans tous les cas des éthers aminophényltartroniques :



Il suffit de chauffer à 100° pendant quelques instants le mélange des composants en solution acétique. La condensation est intégrale et le composé formé se précipite immédiatement à l'état cristallisé dès qu'on étend d'eau et neutralise partiellement l'excès d'acide acétique.

Ce mode opératoire si simple ne peut malheureusement pas s'appliquer aux carbures aromatiques et aux éthers-oxydes phénoliques que nous avons également fait rentrer dans le cadre de cette étude. Comme on pouvait le prévoir, en raison de leurs aptitudes réactionnelles plus atténuées, il faut faire intervenir un agent de condensation plus énergique et après quelques tentatives infructueuses avec l'acide chlorhydrique gazeux et sec, nous avons dû nous résoudre à employer l'acide sulfurique concentré (2) malgré les graves inconvénients qui résultent de son action trop brutale et de la facilité avec laquelle il saponifie et détruit une partie des produits en cours de réaction.

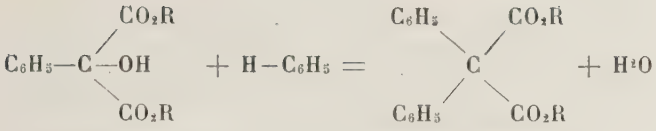
Il est, en outre, difficile, avec cet agent, de limiter la condensation à la formation unique d'un éther phényltartronique résultant de l'union des composants molécule à molécule :



Ether mésoxalique. Ether phényltartronique.

et dans le cas général, on trouve, à côté de cet éther phényltartronique, un éther diphénylmalonique :

(1) Guyot et Michel. loc. cit. p. 7 note (6).
(2) Guyot et Esteva. id.

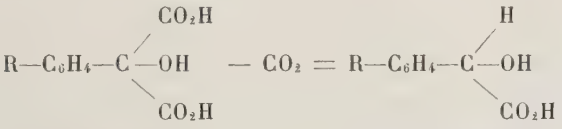


Ether phényltartronique. Ether diphénylmalonique.

qui en dérive par fixation, avec élimination d'eau, d'une seconde molécule de carbure sur l'éther tartronique formé dans une première phase.

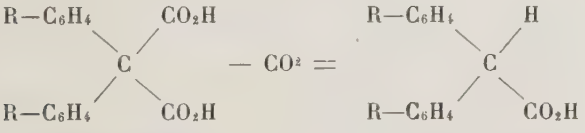
Les proportions des deux éthers, qui peuvent prendre naissance dans une seule et même condensation, sont très variables et dépendent, outre la quantité d'acide sulfurique employée, de la durée de contact des réactifs et de la température à laquelle se fait la réaction.

Il ne nous a pas été possible d'isoler les acides tartroniques correspondants encore inconnus. Ces composés, que nous n'avons pu saisir qu'à l'état de sels (sodium, baryum, etc...), sont d'une extrême instabilité, perdent aussitôt une molécule d'anhydride carbonique lorsqu'on traite par un acide minéral la solution aqueuse de leurs sels et donnent les acides phénylglycoliques correspondants :



Acide phényltartronique. Acide phénylglycolique.

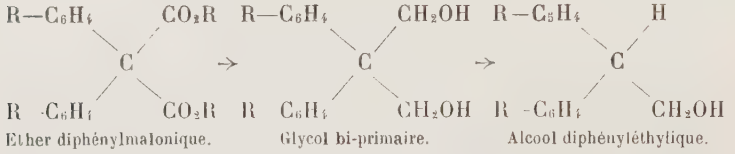
Les acides diphénylmaloniques semblent être encore plus instables et perdent une molécule d'anhydride carbonique même en milieu alcalin en donnant les acides diphénylacétiques correspondants :



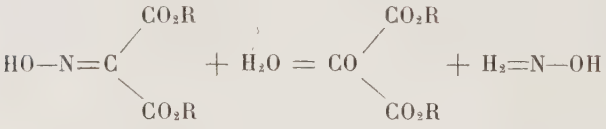
Acide diphénylmalonique. Acide diphénylacétique.

de sorte qu'en appliquant à leurs éthers l'élégante réaction

de MM. Bouveault et Blanc (1) pour remonter d'un acide à l'alcool correspondant, nous avons obtenu un alcool diphénylethylique au lieu du glycol biprimaire qui aurait pris naissance dans une réaction normale :



Enfin, nous décrirons rapidement les tentatives que nous avons faites pour remplacer dans les condensations précédentes l'éther mésoxalique par son oxime, l'éther isonitrosomalonique. On pouvait, en effet, espérer que ce composé, beaucoup plus accessible que l'éther mésoxalique, conduirait aux mêmes produits de condensation par suite de sa scission, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, en sulfate d'hydroxylamine et éther mésoxalique :



L'expérience a confirmé nos prévisions, mais la réaction est toujours très incomplète et les rendements se trouvent, par ce fait, encore moins élevés que lorsqu'on opère avec l'éther mésoxalique lui-même.

Les résultats que nous avons à exposer seront groupés en six chapitres :

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I. — Préparation des éthers mésoxaliques.

Chapitre II. — Condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures benzéniques.

Chapitre III. — Condensation des éthers mésoxaliques avec les éthers-oxydes phénoliques.

(1) Bouveault et Blanc. *C. R.* t. 137. p. 60; 1903, et *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 29 p. 787; 1903.

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre I. — Action des alcalis caustiques sur les éthers phényltartroniques.

Chapitre II. — Action des alcalis caustiques en solution alcoolique sur les éthers diphénylmaloniques.

Chapitre III. — Réduction des éthers diphénylmaloniques.

Avant d'entreprendre l'exposé de notre travail, il nous reste un devoir bien agréable à remplir, celui de remercier le maître bienveillant qui nous l'a inspiré. Qu'il nous soit permis d'adresser à M. Guyot l'expression respectueuse de notre reconnaissance la plus vive. Nous tenons également à remercier M. Wahl pour l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner et les encouragements qu'il ne nous a pas ménagés au cours de nos recherches.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

Préparation des éthers mésoxaliques

La préparation des éthers mésoxaliques par la réaction de MM. Bouveault et Wahl a été décrite d'une façon très détaillée par Curtiss (1) dans deux mémoires parus dans l'*American Chemical Journal* et dans le *Journal American Chemical Society*. La méthode très légèrement modifiée que nous décrivons ci-dessous nous a donné, d'une façon régulière, des rendements en produit pur compris entre 50 et 60 % du poids de l'éther malonique mis en œuvre (Cf. Lemaire) (2).

On fait passer dans 50 gr. de malonate d'éthyle, refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant de glace et de sel, un courant de vapeurs nitreuses, obtenues par réduction de l'acide azotique de densité 1,42 au moyen d'acide arsénieux et grossièrement desséchées par passage à travers un réfrigérant ascendant. On constate que le poids du ballon contenant le malonate augmente et lorsqu'il s'est dissous 58 gr. de gaz, on arrête l'opération. Le liquide, incolore au début, devient bleu dès que les premières bulles de gaz s'y sont dissoutes puis la couleur devient de plus en plus intense, passe au vert et finalement le liquide est opaque. On abandonne alors le ballon et son contenu pendant douze heures à 0° ; au bout de quelques heures, il y a un dégagement intense de vapeurs nitreuses

(1) Curtiss. loc. cit. p. 7. note (5).
(2) Lemaire. *Rec. Trav. Pays-Bas.* (2e série) t. 14 p. 24 ; 1910.

suivi d'une décoloration du liquide qui devient jaune pâle ; lorsque le temps précédemment fixé s'est écoulé, le ballon est chauffé à 100° ce qui provoque un nouveau dégagement de vapeurs nitreuses. Le liquide presqu'incolore ainsi obtenu est versé dans un cristallisoir que l'on refroidit très fortement ; dans ces conditions, la solubilité de l'éther mésoxalique dans les eaux-mères se trouve diminuée d'une façon très appréciable ; on essore alors les cristaux et on les lave avec un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Le mésoxalate d'éthyle ainsi obtenu est pur, présente le point de fusion indiqué par les auteurs : 57° et peut être employé ainsi.

En soumettant les eaux-mères à la distillation fractionnée dans le vide, nous avons pu en extraire une quantité assez importante d'éther mésoxalique, ce qui a porté le rendement final à 55 % de la théorie. Cette opération demande à être conduite avec un certain soin car une élévation trop rapide de température peut amener la décomposition brusque des composés nitrés. On constate, au cours de la distillation, des dégagements de vapeurs rouges accompagnés de changement de coloration du liquide.

Enfin, nous avons reconnu, dans les dernières portions provenant de la distillation des eaux-mères, la présence du nitromalonate d'éthyle déjà signalé par MM. Bouveault et Wahl dans cette réaction.

Le procédé, tel qu'il vient d'être décrit, s'applique également bien à la préparation du mésoxalate de méthyle. Cependant, il y a lieu de faire remarquer que l'on fait passer le courant de vapeurs nitreuses jusqu'à ce qu'il ait provoqué une augmentation de poids de 72 gr. pour 50 gr. de malonate de méthyle mis en œuvre.

Le rendement en mésoxalate de méthyle hydraté, fondant à 81°, même après distillation des eaux-mères, n'a jamais dépassé 50 %.

CHAPITRE II

Condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures benzéniques.

Il est de peu d'importance, en ce qui nous concerne, d'employer l'éther mésoxalique à l'état anhydre ou à l'état hydraté. Nous préférons cependant le prendre sous forme d'hydrate car la modification cristallisée présente des garanties de pureté que ne saurait posséder le produit anhydre ; nous avons, en effet, remarqué dans ce dernier, même après l'avoir distillé avec le plus grand soin, la présence de dérivés nitrés ou nitrosés qui sont fort gênants pour certaines synthèses (Cf. Lemaire) (1).

Lorsque l'on agite avec de l'acide sulfurique concentré de l'éther mésoxalique et un carbure aromatique, on observe la formation de produits de condensation qui sont les *éthers phényltartroniques* et les *éthers diphénylmaloniques.*

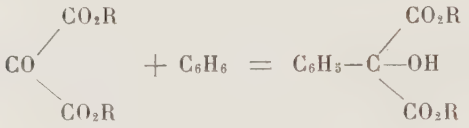
Le mode opératoire est des plus simples :

On agite *une partie d'éther mésoxalique* dissous ou mis en suspension dans *trois parties d'un carbure aromatique* avec *deux parties d'acide sulfurique concentré ;* ces proportions n'ont rien d'absolu. Le mélange s'échauffe et prend une coloration variable avec le carbure mis en œuvre ; la condensation est généralement terminée au bout de une demi-heure à une heure de contact. On verse alors le produit de la réaction sur de la glace, on reprend par l'éther, lave la solution éthérée au carbonate de soude, à l'eau et on la sèche. On chasse l'éther et le carbure en excès par distillation et on soumet le résidu

(1) Lemaire. loc. cit. p. 13 note (2).

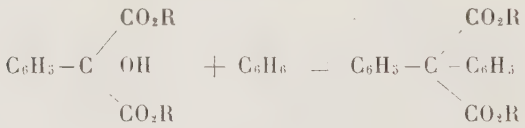
à la distillation fractionnée dans le vide. On obtient ainsi deux fractions principales :

la première portion est constituée par un éther phényltartronique qui a pris naissance en vertu de l'équation suivante :



résultant de l'union pure et simple des molécules des composants ;

la seconde portion est formée par le produit qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau entre le groupement oxhydrile de l'éther phényltartronique et une nouvelle molécule de carbure, c'est-à-dire par un éther diphénylmalonique :



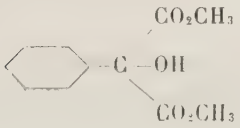
que l'on peut reproduire facilement par condensation directe d'un carbure avec un éther phényltartronique.

Comme on pouvait le prévoir, cette seconde fraction est d'autant plus importante que l'on a laissé s'élever davantage la température lors de la condensation et que les réactifs ont été plus longtemps en contact.

Nous avons effectué la condensation du mésoxalate de méthyle et du mésoxalate d'éthyle avec le benzène, le toluène, l'ortho-, le méta-, et le para-xylène ; nous avons obtenu avec les trois premiers carbures les deux produits de condensation possibles et avec les deux derniers, nous n'avons isolé que les éthers tartroniques correspondants.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le benzène.

Phényltartronate de méthyle



On agite pendant deux heures :

150 gr. de benzène (rectifié sur $AlCl_3$) avec

100 gr. d'acide sulfurique concentré et on ajoute par petites portions

60 gr. de mésoxalate de méthyle.

Remarquons, en passant, que si l'on prend le benzène ordinaire, l'acide sulfurique se colore en rouge et la coloration est d'autant plus intense que l'on prolonge d'avantage le contact des réactifs ; lorsque l'on verse sur de la glace la matière colorante rouge passe en solution dans la couche benzénique. Par contre, si l'on emploie du benzène rectifié sur du chlorure d'aluminium, il ne se produit qu'une légère coloration jaune.

On verse alors le liquide provenant de l'agitation sur de la glace et on décante. La solution benzénique est lavée au carbonate de soude, à l'eau et séchée ; on la concentre ensuite au bain-marie. Le résidu, fractionné dans le vide, donne une portion principale qui bout après une seconde distillation à 165° sous 11 ‰ et constitue, ainsi que nous l'avons établi par l'analyse, le phényltartronate de méthyle. Dissous dans l'éther, il cristallise par addition d'éther de pétrole en longues aiguilles soyeuses, groupées en houppes, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et insolubles dans l'éther de pétrole. Le point de fusion est de 67°.

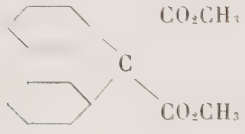
ANALYSE

0gr,2076 de substance ont donné 0gr,4491 de CO_2 et 0gr,1049 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{12}O_5$=224
C %	59,00	58,90
H %	5,65	5,40

Il reste dans l'appareil distillatoire, après la séparation de l'éther tartronique, quelques gouttes d'un produit que nous avons pu isoler à l'état cristallisé par des cristallisations répétées dans l'alcool ; ce composé est constitué par le :

Diphénylmalonate de méthyle



Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le benzène à l'ébullition, et fond à 98°.

Le rendement obtenu dans cette condensation est peu élevé, il n'atteint que 23 % pour 18 gr. d'éther phényltartronique et environ 1 gr. d'éther diphénylmalonique.

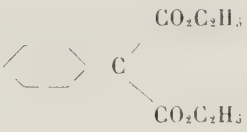
ANALYSE

0gr,2089 de substance ont donné 0gr,5497 de CO_2 et 0gr,1110 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{16}O_4$=284
C %	71,77	71,80
H %	5,94	5,67

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le benzène.

Phényltartronate d'éthyle



On met en suspension dans :

150 gr. de benzène

57,6 gr. (3/10 de molécule) de mésoxalate d'éthyle auxquels on ajoute

100 gr. d'acide sulfurique concentré.

On agite pendant une heure le mélange des réactifs ci-dessus indiqué et l'on verse sur de la glace ; on décante la couche aqueuse renfermant l'acide sulfurique. La couche supérieure benzénique, qui tient en dissolution les produits de condensation, est lavée au carbonate de soude, à l'eau et séchée. La solution benzénique est concentrée par distillation et le résidu fractionné dans le vide. On sépare ainsi une portion principale, formant la presque totalité du distillat, et qui nous a fourni, après une seconde distillation, un liquide huileux, très faiblement coloré, bouillant à 170° sous 10 ‰ et constitué, comme nous le montrera l'analyse par le phényltartronate d'éthyle. Ce produit est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'acétone. Refroidi dans un mélange refrigérant, il se prend en une masse cristalline résultant de l'enchevêtrement de longues aiguilles fondant à 28° ; on ne parvient pas à le faire cristalliser de sa solution dans l'éther additionné d'éther de pétrole.

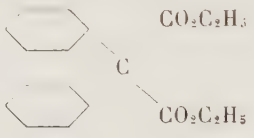
ANALYSE

0gr,2147 de substance ont donné 0gr,4855 de CO_2 et 0gr,1262 de H_2O
0gr,2117 de substance ont donné 0gr,4792 de CO_2 et 0gr,1257 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{13}H_{16}O_5$=252
	I	II	
C %	61,67	61,73	61,87
H %	6,57	6,64	6,39

Nous avons pu retirer des toutes dernières portions de la distillation, par cristallisation dans l'alcool à 95°, une très petite quantité d'un produit, fondant à 64°, auquel l'analyse nous a permis d'assigner la formule du :

Diphénylmalonate d'éthyle



Cet éther se dissout bien dans les dissolvants organiques usuels sauf l'éther de pétrole, dans lequel il n'est que peu soluble à chaud.

ANALYSE

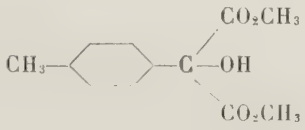
0gr,2271 de substance ont donné 0gr,6072 de CO_2 et 0gr,1361 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{20}O_4$=312
C %	72,92	73,04
H %	6,70	6,46

Le rendement, comme c'est le cas pour toutes les condensations faites avec le benzène, n'a jamais été très élevé ; calculé par rapport à la quantité d'éther mésoxalique mis en œuvre, il n'est que de 30 % pour l'éther tartronique et environ 1 % pour l'éther diphénylmalonique.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le toluène.

4 Méthyl-phénytartronate de méthyle



40 gr. de mésoxalate de méthyle sont ajoutés par petites portions à

120 gr. de toluène et

100 gr. d'acide sulfurique concentré.

Après trente minutes d'agitation, on verse le produit de la réaction sur de la glace. La solution toluénique, obtenue après décantation, est lavée au carbonate de soude, à l'eau et séchée. Par concentration de cette solution sous pression réduite, on obtient une huile que l'on soumet à la distillation fractionnée dans le vide ; on récolte de la sorte jusqu'à 190° sous 11 ‰ un liquide de consistance sirupeuse qui, redistillé, bout à 175° sous 11 ‰ et se prend en masse par refroidissement. Dissous dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il forme de beaux cristaux prismatiques, fusibles à 72°, bien solubles dans les véhicules organiques, constitués par le 4-méthyl-phénytartronate de méthyle.

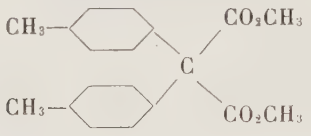
ANALYSE

0gr,2479 de substance ont donné 0gr,5503 de CO_2 et 0gr,1365 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{14}O_5$=238
C %	60,54	60,48
H %	6,16	5,92

Lors du fractionnement dans le vide, la portion bouillant au-dessus de 190° est dissoute dans l'alcool de façon à isoler le :

4-4' Diméthyl-phénylmalonate de méthyle



qui se présente, après deux cristallisations dans l'alcool à 95°, en aiguilles blanches, bien solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, fusibles à 126°,5.

ANALYSE

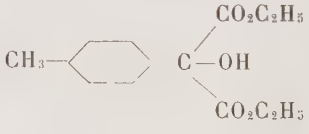
0gr,2601 de substance ont donné 0gr,6941 de CO_2 et 0gr,6941 de H^2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{20}O_4$=312
C %	72,78	73,04
H %	6,49	6,46

A partir de 40 gr. d'éther mésoxalique, nous avons récolté 23 gr, 8 d'éther tartronique et 15 gr, 5 d'éther 4-4' diméthyl-phénylmalonique, ce qui donne un rendement de 62 % du poids de mésoxalate de méthyle mis en œuvre.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le toluène.

4 Méthyl-phényltartronate d'éthyle



Placé dans les mêmes conditions que le benzène, le toluène se condense avec le mésoxalate d'éthyle en donnant naissance aux deux éthers : 4 méthyl-phényltartronique et 4-4' diméthyl-phénylmalonique.

Les proportions et les diverses opérations sont les mêmes que pour la condensation avec le benzène, il est donc inutile de les répéter. La condensation se faisant plus facilement avec le toluène qu'avec son homologue inférieur, il n'est pas nécessaire d'agiter aussi longtemps ; la réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez sensible et après trente minutes d'agitation on verse sur de la glace. La coloration rouge orangé que prend l'acide sulfurique au contact du toluène et de l'éther mésoxalique passe, sous l'action de l'eau, dans la solution toluénique. Le liquide sirupeux provenant de la concentration de la solution toluénique est soumis à la distillation fractionnée dans le vide ; on récolte une première portion, la plus abondante, jusqu'à 200° sous 10 %. Le produit ainsi obtenu bout après une nouvelle distillation à 180° sous 9 % et n'est autre que le 4 méthyl-phényltartronate d'éthyle, ainsi que le prouvent les analyses.

Récemment distillé, cet éther constitue un liquide huileux, faiblement coloré qui se prend au bout d'un certain temps en une masse cristalline ; sa solution dans l'éther additionnée d'éther de pétrole le laisse déposer en prismes volumineux, très solubles dans l'éther et les principaux dissolvants organiques, fusibles à 41°.

ANALYSES

0gr,2087 de substance ont donné 0gr,4831 de CO_2 et 0gr,1332 de H_2O
0gr,1758 de substance ont donné 0gr,4049 de CO_2 et 0gr,1103 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{14}H_{18}O_5 = 266$
	I	II	
C %	63,13	62,82	63,12
H %	7,14	7,01	6,81

De la portion bouillant au-dessus de 200° sous 10 % nous avons retiré par des cristallisations répétées dans l'alcool à 95° un produit qui, à l'analyse, a donné des résultats concordant avec ceux du :

4-4' Diméthyl-phénylmalonate d'éthyle

Dissous dans l'alcool, il se précipite par refroidissement en feuillets, tandis qu'au sein d'un mélange de benzène et d'éther de pétrole, on l'obtient en gros cristaux prismatiques, bien solubles dans les véhicules organiques usuels et fondant à 96°,5.

ANALYSES

0gr,1884 de substance ont donné 0gr,5112 de CO_2 et 0gr,1211 de H_2O
0gr,1732 de substance ont donné 0gr,4700 de CO_2 et 0gr,1132 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{21}H_{24}O_4 = 340$
	I	II	
C %	74,00	74,01	74,08
H %	7,19	7,31	7,11

CRYOSCOPIE

0gr,3970 de substance dissous dans 20gr,08 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,30 du point de congélation.
0gr,6275 de substance dissous dans 20gr,15 de benzène ont provoqué un abaissement de 0°,47 du point de congélation.

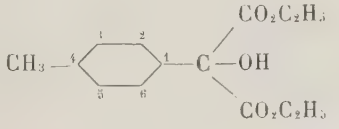
Trouvé		Poids moléculaire calculé
I	II	
329	331	340

Le rendement, dans le cas de la condensation avec le toluène, est bien supérieur à celui obtenu avec son homologue inférieur ; c'est ainsi que dans une opération faite à partir de 58 gr. d'éther mésoxalique, nous avons récolté : 42 gr. d'éther 4 méthyl-phényltartronique et 18 gr. de 4-4' diméthyl-phénylmalonate d'éthyle. En rapportant ces quantités aux poids correspondants de mésoxalate d'éthyle, nous voyons que les 70 % de

l'éther mésoxalique employé ont été transformés soit dans l'un, soit dans l'autre de ces composés. Jamais nous n'avons pu obtenir l'éther tartronique comme produit unique de condensation, il est toujours accompagné du produit provenant de sa condensation ultérieure avec une seconde molécule de carbure. Par contre, nous avons pu aisément avoir le 4-4' diméthyl phénylmalonate d'éthyle comme seul produit de condensation, il suffit pour cela de faire varier les conditions de température : le mésoxalate d'éthyle, le toluène et l'acide sulfurique concentré sont mis en présence dans un ballon que l'on agite continuellement en le maintenant à une température de 60 à 70°. L'acide sulfurique se colore d'abord en jaune orangé, en rouge puis en brun ; au bout de vingt minutes, on verse sur de la glace, décante la couche aqueuse et lave la solution toluénique au carbonate de soude, à l'eau et finalement on la sèche. Après distillation du toluène en excès sous pression réduite, on dissout le résidu dans l'alcool à 95° ; le 4-4' diméthyl phénylmalonate d'éthyle se précipite par refroidissement de la solution en feuillets légèrement jaunes qui perdent leur couleur après quelques cristallisations ; finalement on le fait recristalliser comme il a été dit plus haut. Le rendement, pour cette opération a été satisfaisant puisqu'en partant de 58 gr. d'éther mésoxalique nous avons récolté 68 gr. 5 de ditolylmalonate d'éthyle, soit 68 % de la théorie.

Nous avons admis, dans ce qui précède, que, lors de la formation des éthers phényltartroniques et diphénylmaloniques, la fixation de la molécule de toluène avait lieu en para vis à vis du groupement méthyle.

En adoptant la manière habituelle d'écrire le benzène et numérotant les atomes de carbone de 1 à 6 nous aurons le schéma suivant pour le produit le plus simple résultant de la condensation du toluène et de l'éther mésoxalique :

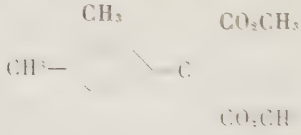


qui s'appellera, conformément à cette convention le 4-méthyl-phényltartronate d'éthyle.

Bien que, dans tous les cas analogues, la molécule de toluène se fixe toujours en para vis à vis du groupement méthyle, nous avons établi directement les formules de constitution de ces éthers en les saponifiant par les alcalis caustiques : on obtient ainsi les acides phénylglycoliques et diphénylmaloniques déjà connus dont la constitution n'est pas douteuse.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec l'ortho-xylène.

3-4-diméthyl-phényltartronate de méthyle



Nous avons effectué la condensation du mésoxalate de méthyle avec chacun des trois xylènes isomères et c'est seulement dans le cas de la condensation avec l'ortho-xylène que nous avons pu isoler les deux termes de la réaction : l'éther phényltartronique et l'éther diphénylmalonique.

Voici, à titre d'indication, les proportions des réactifs employés :

150 gr. d'ortho-xylène auxquels on ajoute
80 gr. d'acide sulfurique et par petites portions
40 gr. de mésoxalate de méthyle.

Après trente minutes d'agitation, on traite selon le mode habituel. On fractionne alors dans le vide et de la portion recueillie jusqu'à 200° sous 20 m/m on isole, par une seconde distillation, un produit bouillant à 185° sous la même pression et constitué par le 3-4-diméthyl-phényltartronate de méthyle. C'est un liquide très visqueux qui se prend en masse par refroidissement et qui s'obtient, par évaporation de sa solution dans un mélange d'éther et de ligroïne, en cristaux fusibles à 94°,5.

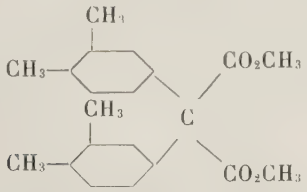
ANALYSE

0gr,2680 de substance ont donné 0gr,6101 de CO_2 et 0gr,1581 de H_2O

	Trouvé	Calcule pour $C_{13}H_{16}O_5 = 252$
C %	62,08	61,87
H %	6,60	6,40

La fraction bouillant au-dessus de 200° est dissoute dans l'alcool à 95°; de cette solution se déposent, par refroidissement, des cristaux formés par l'assemblage d'un grand nombre de petits prismes. Ce produit, fondant à 98°, est constitué par le :

3-4. 3'-4'. tétraméthyl-diphénylmalonate de méthyle



cet éther est bien soluble dans l'alcool et le chloroforme à l'ébullition mais peu dans l'éther.

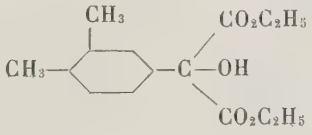
ANALYSE

0gr,2258 de substance ont donné 0gr,6120 de CO_2 et 0gr,1479 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{24}O_4 = 340$
C %	73,92	74,08
H %	7,32	7,11

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec l'ortho-xylène.

3-4 diméthyl-phénytartronate d'éthyle



Comme dans le cas précédent, nous avons répété la condensation avec chacun des trois isomères ; celui qui nous a donné les meilleurs résultats est incontestablement l'isomère ortho.

Nous avons pris les proportions suivantes :

150 gr. d'ortho-xylène auxquels on ajoute

100 gr. d'acide sulfurique concentré et par petites portions

60 gr. de mésoxalate d'éthyle.

On agite ce mélange pendant trente minutes, la masse s'échauffe notablement et l'acide sulfurique prend une coloration jaune brun. On verse sur de la glace, reprend par l'éther, décante et lave la solution éthéro-xylénique au carbonate de soude et à l'eau. La solution sèche est concentrée au bain-marie et, après distillation du xylène en excès sous pression réduite, on procède au fractionnement dans le vide.

La première portion, récoltée jusqu'à 195° sous 11 m/m, est distillée à nouveau et fournit un produit bouillant à 185° sous la même pression ; c'est un liquide huileux, incolore, qui se prend en une masse de fines aiguilles enchevêtrées dont l'analyse correspond au 3-4-diméthyl-phényltartronate d'éthyle. Dissous dans l'éther, il donne après addition d'éther de pétrole des cristaux fusibles à 32° et par suite assez mal définis. Ce composé est bien soluble dans les véhicules organiques, insoluble dans l'éther de pétrole.

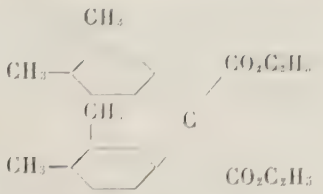
ANALYSES

0gr,2971 de substance ont donné 0gr,6968 de CO_2 et 0gr,1954 de H_2O
0gr,2225 de substance ont donné 0gr,5219 de CO_2 et 0gr,1470 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{23}H_{28}O_4 = 368$
	I	II	
C %	63.97	63.97	64.25
H %	7,35	7.39	7.19

Nous avons extrait du résidu de la distillation par cristallisation dans l'alcool le :

3-4. 3'-4' tétraméthyl-diphénylmalonate d'éthyle



On l'obtient, après plusieurs cristallisations dans l'alcool à 95°, sous forme d'un produit presque incolore qui cristallise également très bien dans le benzène additionné d'éther de pétrole et qui a l'aspect de prismes facilement solubles dans les dissolvants usuels; l'éther de pétrole le dissout bien à chaud mais peu à froid. Le point de fusion est de 68°.

ANALYSES

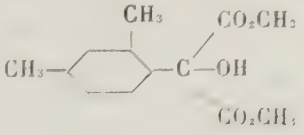
0gr,2161 de substance ont donné 0gr,5917 de CO_2 et 0gr,1522 de H_2O
0gr,2068 de substance ont donné 0gr,5666 de CO_2 et 0gr,1444 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{23}H_{28}O_4 = 368$
	I	II	
C %	74,68	74,72	74,96
H %	7,88	7,81	7,66

De toutes les condensations faites aussi bien avec les carbures qu'avec les éthers-oxydes phénoliques, c'est celle qui nous a donné les meilleurs résultats; en partant de 50 gr. de mésoxalate d'éthyle, nous avons récolté 35 gr. 5 d'éther tartronique et 46 gr. d'éther diphénylmalonique, ce qui nous montre que les 83,3 % du poids de l'éther mésoxalique mis en œuvre ont été utilisés.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le méta-xylène.

2-4 diméthyl-phényltartronate de méthyle



Le méta-xylène se condense de la même façon que son isomère ortho avec le mésoxalate de méthyle mais en ne fournissant qu'un produit de condensation : l'éther phényltartronique correspondant. Les proportions employées ont été les suivantes :

120 gr. de méta-xylène.

100 gr. d'acide sulfurique concentré, auxquels on ajoute par petites portions

60 gr. de mésoxalate de méthyle.

On constate au moment où l'on verse sur de la glace, après une demi-heure d'agitation, que le produit de condensation cristallise ; on l'essore, le lave à l'eau pour enlever les dernières traces d'acide sulfurique et on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique. Après deux cristallisations, il est très pur, peu soluble dans l'éther absolu mais facilement soluble dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à l'ébullition : le point de fusion est de 135°.

ANALYSE

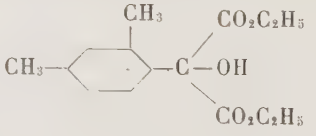
0gr,2348 de substance ont donné 0gr,5320 de CO_2 et 0gr,1393 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_5 = 252$
C %	61,79	61,87
H %	6,63	6,40

Le rendement est satisfaisant puisque nous avons récolté 65 gr. de cet éther il est donc de 70 % de la théorie.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le méta-xylène.

2-4 diméthyl-phényltartronate d'éthyle



De même que l'isomère ortho, le méta xylène se condense avec le mésoxalate d'éthyle, mais, cette fois, nous n'avons pu isoler à l'état cristallisé que l'éther tartronique. Il s'obtient de la même façon que l'isomère ortho; les proportions des réactifs sont les mêmes.

On distille dans le vide le résidu provenant de la concentration sous pression réduite de la solution xylénique et l'on recueille après une seconde distillation un corps bouillant à 192° sous 11 %,5; abandonné à lui même, il forme une masse cristalline qui donne, après dissolution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, de longs prismes fondant à 57°. Les véhicules organiques usuels le dissolvent bien.

ANALYSE

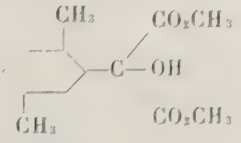
0gr,2231 de substance ont donné 0gr,5262 de CO^2 et 0gr,1463 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{22}O_5$=280
C %	64,32	64,25
H %	7,33	7,19

Dans une opération faite avec 60 gr. d'éther mésoxalique, nous avons obtenu 36 gr. d'éther phényltartronique, soit un rendement de 41 %.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le para-xylène.

2-5 diméthyl-phényltartronate de méthyle



A 50 gr. de para-xylène, on ajoute
35 gr. d'acide sulfurique et par petites portions
20 gr. de mésoxalate de méthyle.

On agite pendant trente minutes et on verse sur de la glace, on opère ensuite comme il a été dit pour les conden-

sations précédentes et l'on procède à la distillation. De la portion recueillie jusqu'à 200° on sépare, par une nouvelle distillation, un produit bouillant à 183° sous 12 m/m et qui donne à l'analyse des résultats correspondants à ceux du 2-4-diméthyl-phényltartronate de méthyle. C'est une huile incolore qui laisse déposer de sa solution dans l'éther additionné d'éther de pétrole de gros cristaux transparents, fusibles à 55°,5. Ce corps se dissout bien dans l'éther, l'alcool, le benzène et le chloroforme.

ANALYSE

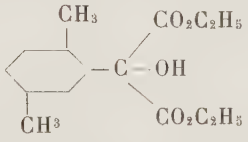
0gr,2314 de substance ont donné 0gr,5249 de CO_2 et 0gr,1369 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_5 = 252$
C %	61,75	61,87
H %	6,62	6,40

Le rendement est de 58,6 % calculé d'après les 18 gr. d'éther tartronique obtenus. Dans ce cas, non plus, nous n'avons pas remarqué la formation de l'éther malonique disubstitué correspondant.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le para-xylène.

2-5 diméthyl-phényltartronate d'éthyle



Le para-xylène se condense, comme ses deux isomères, avec le mésoxalate d'éthyle en présence d'acide sulfurique concentré ; mais, se comportant en cela comme le méta-xylène, il ne donne que l'éther phényltartronique correspondant.

On agite pendant trente minutes :

50 gr. de para-xylène, avec
35 gr. d'acide sulfurique et l'on ajoute progressivement
20 gr. de mésoxalate d'éthyle.

Les traitements ultérieurs sont les mêmes que précédemment. La fraction récoltée jusque 200° sous 12 m/m est distillée à nouveau, on obtient ainsi le 2-5 diméthyl-phényltartronate d'éthyle bouillant à 187° sous 12 m/m ; c'est un liquide visqueux qui cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole et se présente alors en jolis prismes transparents, très solubles dans les dissolvants usuels ; il fond à 50°.

CRYOSCOPIE

0gr,4084 de substance dissous dans 20gr,15 d'acide acétique ont provoqué un abaissement de 0°,28 du point de congélation.

0gr,6937 de substance dissous dans 22gr,58 d'acide acétique ont provoqué un abaissement de 0°,42 du point de congélation.

Trouvé		Poids moléculaire calculé
I	II	
282	285	280

ANALYSE

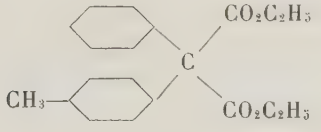
0gr,2387 de substance ont donné 0gr,5622 de CO_2 et 0gr,1576 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{20}O_5 = 280$
C %	64,23	64,25
H %	7,38	7,19.

La quantité d'éther tartronique formé dans cette opération est de 18 gr. 2 ce qui donne un rendement de 62 % de la quantité théorique.

Condensation du 4-méthyl-phényltartronate d'éthyle avec le benzène.

4-méthyl-diphénylmalonate d'éthyle



Il est bien évident que, si l'on agite un éther phényltartronique avec un carbure aromatique en présence d'acide sulfurique concentré, il doit se former un éther diphénylmalonique ; cela résulte du mode même de préparation des éthers diphénylmaloniques. En conséquence, nous avons agité du 4-méthyl-phényltartronate d'éthyle en solution dans le benzène avec de l'acide sulfurique concentré. Après une demi-heure d'agitation, on verse sur de la glace, reprend par l'éther, décante et lave à l'eau légèrement alcaline. On sèche la solution éthérée et la concentre au bain-marie ; le résidu qui cristallise par refroidissement est dissous dans l'éther de pétrole qui laisse déposer de sa solution le 4-méthyl-diphénylmalonate d'éthyle en petites masses concrétionnées, facilement solubles dans les véhicules organiques, dont le point de fusion est de 55°,5.

ANALYSES

0gr,2234 de substance ont donné 0gr,6032 de CO_2 et 0gr,1399 de H_2O
0gr,2283 de substance ont donné 0gr,6165 de CO_2 et 0gr,1427 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{20}H_{22}O_4 = 326$
	I	II	
C %	73,64	73,65	73,58
H %	7,00	6,99	6,79

Pour préparer cet éther, dans lequel les deux groupements substituants sont différents, nous aurions pu tout aussi bien partir d'éther phényltartronique et le condenser avec le toluène ; le résultat doit être identiquement le même.

Pour vérifier cette assertion, nous avons opéré comme suit : on agite pendant une demi-heure du phényltartronate d'éthyle en solution dans le toluène avec de l'acide sulfurique concentré ; au bout de ce temps on verse sur de la glace. La solution toluénique est décantée, lavée avec une solution étendue de soude et séchée ; le résidu obtenu après distillation du toluène en excès sous pression réduite cristallise par refroidissement. Le point de fusion du produit recristallisé dans l'éther de pétrole est le même que celui du produit pré-

paré à partir du 4-méthyl-phényltartronate d'éthyle et du benzène, ce qui prouve bien leur identité.

Condensation de l'isonitrosomalonate d'éthyle avec le toluène.

Nous avions songé à remplacer dans les condensations précédentes les éthers mésoxaliques par les éthers isonitrosomaloniques qui sont d'une préparation plus facile. On les obtient en effet, d'après la méthode de MM. Bouveault et Wahl (1), en faisant passer un courant de nitrite de méthyle dans une solution alcoolique de malonate d'éthyle ou de méthyle en présence d'éthylate de sodium. Un autre procédé, également très commode, est celui décrit par Wolff (2) à propos de la préparation de l'éther isonitrosoacétique : on ajoute à la solution de l'éther malonique dans l'acide acétique, lentement et en refroidissant, une solution concentrée de nitrite de sodium.

Nous pouvons admettre que, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, l'isonitrosomalonate d'éthyle, qui n'est autre que l'oxime de l'éther mésoxalique, se saponifierait en donnant naissance : d'une part à de l'éther mésoxalique et d'autre part à du sulfate d'hydroxylamine suivant l'équation :

$$HO-N=C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2=N-OH$$

Pour vérifier ces prévisions, nous avons agité pendant deux heures un mélange de :

une partie d'isonitrosomalonate d'éthyle,
six parties de toluène et
deux parties d'acide sulfurique concentré.

---

(1) Bouveault et Wahl *C. R.* t. 137 p. 196; 1903, et *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 29 p. 960; 1903.

(2) Wolff. *Lieb. Ann.* t. 325 p. 134; 1902.

Après repos, le mélange se sépare en deux couches : la couche supérieure toluénique ne renferme rien, la couche inférieure sulfurique est versée en mince filet sur de la glace. On épuise à l'éther et on lave la solution éthérée avec une solution étendue de soude caustique qui enlève l'isonitrosomalonate n'ayant pas réagi. On séche la solution éthérée et on la concentre au bain-marie. Le résidu, versé dans un cristallisoir, laisse déposer de beaux cristaux de ditolylmalonate d'éthyle décrit précédemment. Malheureusement, le rendement est très médiocre et la presque totalité de l'éther isonitrosé se retrouve inaltéré dans la solution alcaline.

Il est cependant intéressant de signaler ce fait parce qu'il constitue un nouveau mode de formation des éthers diphénylmaloniques.

CHAPITRE III

Condensation des éthers mésoxaliques avec les éthers-oxydes phénoliques.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que les carbures aromatiques se condensent avec les éthers mésoxaliques pour donner des éthers phényltartroniques et des éthers diphénylmaloniques ; les éthers-oxydes phénoliques, qui, par leurs propriétés, sont si voisins des carbures, se conduisent de la même façon et donnent naissance aux deux types d'éthers.

Comme dans le cas des carbures aromatiques, la condensation s'effectue en deux phases :

dans une première phase, il se forme un éther phényltartronique :

$$CO(CO_2R)(CO_2R) + RO-C_6H_5 = RO-C_6H_4-C(CO_2R)(CO_2R)-OH$$

par simple addition des composants;

dans une seconde phase, l'éther phényltartronique se condense avec une nouvelle molécule d'éther phénolique pour donner naissance à un éther diphénylmalonique :

$$RO-C_6H_4-C(CO_2R)(CO_2R)-OH + RO-C_6H_5 = C(RO-C_6H_4)(RO-C_6H_4)(CO_2R)(CO_2R) + H_2O$$

avec élimination d'eau.

Si on prend les proportions indiquées dans les condensations des éthers mésoxaliques avec les carbures benzéniques

et en agitant pendant le même temps, on n'obtient que des éthers diphénylmaloniques substitués dans les noyaux benzéniques. En réduisant la quantité d'acide sulfurique et la durée d'agitation, on arrive à un mélange d'éther phénylartronique et d'éther diphénylmalonique. Nous pensions pouvoir limiter la réaction à la formation du premier de ces éthers par l'emploi d'un acide sulfurique moins concentré, de l'acide sulfurique à 85 % (85 gr. d'acide concentré et 15 gr. d'eau) ; nous avons encore constaté la production du produit le plus condensé. Il y a d'ailleurs, dans chaque cas, une élévation très notable de la température de la masse, ce qui ne peut que favoriser la formation du terme ultime de condensation.

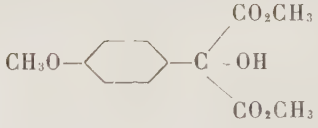
Pour les divers traitements à faire subir au produit brut de la condensation, on se conforme à ce qui a été dit dans les chapitres précédents pour la condensation des carbures avec les éthers mésoxaliques.

On sépare les deux éthers par distillation dans le vide ; ce sont des produits très stables qui distillent sans décomposition et qui cristallisent généralement très bien.

Nous ne nous sommes adressés qu'aux deux premiers termes de la série : l'anisol et le phénétol que nous avons condensés successivement avec le mésoxalate de méthyle et avec le mésoxalate d'éthyle.

Condensation du mésoxalate de méthyle avec l'anisol.

Para-méthoxy-phénylartronate de méthyle



40 gr. de mésoxalate de méthyle sont ajoutés peu à peu à

200 gr. d'anisol et

55 gr. d'acide sulfurique concentré.

Le mélange s'échauffe fortement par agitation et au bout de 15 minutes on verse sur de la glace, on procède ensuite comme habituellement. La solution sèche renfermant les deux éthers en solution dans l'anisol en excès est concentrée sous pression réduite et l'huile résiduaire est séparée par fractionnement dans le vide en deux portions principales.

La première portion qui passe entre 200° et 225° sous 15 m/m est distillée à nouveau et donne un produit bouillant vers 215° sous la même pression et qui n'est autre que l'éther para-méthoxyphényltartronique. On le fait cristalliser dans l'alcool méthylique qui le dissout bien à l'ébullition ; par refroidissement, il se dépose des aiguilles blanches, brillantes, peu solubles dans l'éther, fusibles à 118°.

ANALYSE

0gr,2654 de substance ont donné 0gr,5501 de CO_2 et 0gr,1360 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{14}O_6 = 254$
C %	56,53	56,67
H %	5,73	5,55

La seconde portion bouillant au-dessus de 225° est dissoute dans l'alcool méthylique qui laisse déposer par refroidissement de cette solution, de petits cristaux brillants de :

Bi-p-méthoxy-phénylmalonate de méthyle

Il est facilement soluble dans l'alcool et le chloroforme à l'ébullition, peu soluble dans l'éther et fond à 93°.

ANALYSE

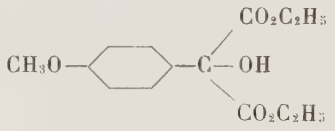
0gr,2268 de substance ont donné 0gr,5499 de CO_2 et 0gr,1240 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{19}H_{20}O_6 = 344$
C %	66,13	66,25
H %	6,11	5,86

Le rendement calculé d'après la quantité d'éther mésoxalique employé, pour 18 gr. d'éther tartronique et 22 gr. d'éther diphénylmalonique est de 55 %.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec l'anisol.

Para-méthoxy-phénytartronate d'éthyle



Dans un flacon bouché à l'émeri on met :

100 gr. d'anisol

25 gr. d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute par petites portions

40 gr. de mésoxalate d'éthyle.

On agite, la masse s'échauffe fortement et au bout de huit minutes on verse sur de la glace. On reprend par l'éther, lave la solution éthérée au carbonate de soude puis à l'eau. La solution sèche est concentrée au bain-marie et l'anisol en excès chassé sous pression réduite ; il reste alors une huile jaune que l'on fractionne dans le vide. On recueille deux fractions : l'une bouillant de 195° à 215° sous 11 m/m qui fournit, par une seconde distillation, un produit passant à 200° sous 10 m/m dont l'analyse concorde avec les nombres calculés pour le para-méthoxy-phénytartronate d'éthyle ; c'est une huile peu colorée, distillant sans décomposition, très soluble dans les dissolvants organiques. Nous n'avons pas pu isoler cet éther à l'état cristallisé malgré toutes les tentatives faites dans ce sens, nous ne désespérons cependant pas de le voir sous cette forme, ce qui le ferait rentrer dans la règle commune à tous les produits que nous avons obtenu dans nos diverses condensations.

ANALYSE

0gr,2650 de substance ont donné 0gr,5768 de CO_2 et 0gr,1570 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{18}O_6 = 282$
C %	59,36	59,54
H %	6,62	6,43

La seconde fraction, bouillant au-dessus de 215°, constitue une portion très notable du distillat et se prend en masse par refroidissement ; on la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool et l'on obtient ainsi le :

Bi-p-méthoxy-phénylmalonate d'éthyle

qui se présente sous forme de paillettes blanches, brillantes, fondant à 72°. Cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il a ce même aspect, les véhicules organiques le dissolvent bien.

ANALYSES

0gr,1786 de substance ont donné 0gr,4422 de CO_2 et 0gr,1077 de H_2O
0gr,1679 de substance ont donné 0gr,4155 de CO_2 et 0gr,1008 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{21}H_{24}O_6 = 372$
	I	II	
C %	67,52	67,50	67,71
H %	6,74	6,71	6,50

Nous avons récolté dans cette opération 28 gr. 2 d'éther phényltartronique et 12 gr. d'éther diphénylmalonique, soit un rendement de 63,5 % calculé d'après la quantité de mésoxalate d'éthyle employé.

Pour bien montrer l'influence de la quantité d'acide sulfurique et de la durée de contact des réactifs, nous avons répété un essai avec les proportions suivantes :

57 gr. 6 de mésoxalate d'éthyle
100 gr. d'anisol et
100 gr. d'acide sulfurique concentré ;

on agite pendant vingt minutes, la masse s'échauffe (la température qui était primitivement de 18° monte rapidement à 40°), on verse sur de la glace et on procède ensuite comme il a été dit ci-dessus. Après avoir distillé l'anisol qui n'a pas réagi, on dissout l'huile résiduaire dans l'alcool à 95°, les cristaux qui se déposent par refroidissement de cette solution ont été identifiés avec l'éther bi-para-méthoxy-phénylmalonique dont ils ont toutes les propriétés. Nous avons recueilli 80 gr. de cet éther ce qui donne un rendement de 71,4 % de la théorie.

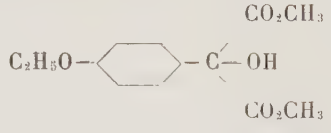
CRYOSCOPIE

0gr,3734 de substance ont été dissous dans 20gr,40 de benzène et ont provoqué un abaissement de 0°,25 du point de congélation.
0gr,7325 de substance ont été dissous dans 20gr,02 de benzène et ont provoqué un abaissement de 0°,50 du point de congélation.

Trouvé		Poids moléculaire calculé
I	II	
366	366	372

Condensation du mésoxalate de méthyle avec le phénétol.

Para-éthoxy-phényltartronate de méthyle



Il s'obtient tout comme son homologue inférieur par agitation de :

120 gr. de phénétol et
50 gr. d'acide sulfurique concentré auxquels on ajoute
40 gr. de mésoxalate de méthyle.

Au bout de dix minutes d'agitation on verse sur de la glace, une partie du produit se précipite sous forme cristalline, on la sépare par essorage, nous verrons un peu plus loin qu'elle est constituée par l'éther malonique disubstitué. Le liquide filtré est épuisé à l'éther, et la solution éthérée après avoir été lavée au carbonate de soude et à l'eau est séchée et concentrée sous pression réduite. L'huile résiduaire ainsi obtenue donne par distillation dans le vide un produit bouillant vers 215° sous 10 m/m. Comme l'analyse nous l'a montré, c'est l'éther para-éthoxy-phényltartronique.

ANALYSE

0gr,2101 de substance ont donné 0gr,4475 de CO_2 et 0gr,1162 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{16}O_6 = 268$
C %	58,09	58,18
H %	6,18	6,01

Récemment distillé, ce produit a une légère couleur jaune et constitue un liquide huileux qui, par dissolution dans l'alcool méthylique, donne des aiguilles brillantes, incolores, fondant à 112°.

Le corps que nous avons séparé par essorage est constitué par le :

Bi-p-éthoxy-phénylmalonate de méthyle

que l'on obtient en très beaux cristaux lorsqu'on laisse évaporer lentement sa solution dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole. Ces cristaux sont peu solubles dans l'éther absolu, bien solubles dans le chloroforme et l'alcool; le point de fusion est de 121°.

ANALYSES

0gr,2393 de substance ont donné 0gr,5893 de CO_2 et 0gr,1434 de H_2O
0gr,2168 de substance ont donné 0gr,5333 de CO_2 et 0gr,1289 de H_2O

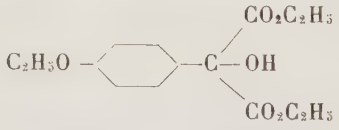
	Trouvé		Calculé pour $C_{21}H_{24}O_6 = 372$
	I	II	
C %	67,16	67,09	67,71
H %	6,70	6,65	6,50

Bien que nous ayons recommencé les analyses de ce produit un grand nombre de fois, il nous a été impossible d'obtenir de meilleurs résultats que ceux donnés ici.

Nous avons récolté 16 gr. d'éther tartronique et 28 gr. d'éther diphénylmalonique; ces quantités rapportées au poids de mésoxalate de méthyle mis en œuvre donnent un rendement de 55 %.

Condensation du mésoxalate d'éthyle avec le phénétol.

Para-éthoxy-phényltartronate d'éthyle



Si, dans la condensation précédente on remplace le mésoxalate de méthyle par son homologue supérieur, on obtient les éthers éthyliques des acides para-éthoxy-phényltartronique et bi-para-éthoxy-phénylmalonique.

Voici les proportions que nous avons prises :

100 gr. de phénétol et

75 gr. d'acide sulfurique concentré auxquels on ajoute en agitant

60 gr. de mésoxalate d'éthyle.

Au bout de dix minutes on verse sur de la glace et après les traitements habituels on distille dans le vide. Des deux portions ainsi obtenues, la première passe de 200° à 220°

sous 15 m/m ; redistillée, elle se compose presque uniquement d'un produit bouillant à 209° sous 15 m/m et qui constitue l'éther éthylique de l'acide para-éthoxy phényltartronique. C'est une huile légèrement jaune qui laisse déposer de sa solution dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole des cristaux transparents, incolores, solubles dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et fusibles à 40°,5.

ANALYSE

0gr,2063 de substance ont donné 0gr,4599 de CO_2 et 0gr,1273 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{20}O_6 = 296$
C %	60,80	60,78
H %	6,90	6,80

Comme précédemment la seconde fraction bouillant au-dessus de 220° laisse déposer de sa solution dans l'alcool à 95° le :

Bi-p-éthoxy-phénylmalonate d'éthyle

en paillettes blanches, brillantes, à reflets nacrés, facilement solubles dans les solvants ordinaires et fondant à 92°,5.

ANALYSE

0gr,1607 de substance ont donné 0gr,4045 de CO_2 et 0gr,1049 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{23}H_{28}O_6 = 400$
C %	68,65	68,96
H %	7,30	7,05

Nous avons obtenu 27 gr. 7 d'éther éthoxy-phényltartronique et 45 gr. d'éther diéthoxy-phénylmalonique, soit un rendement de 66 % du poids de l'éther mésoxalique mis en œuvre.

Dans une autre condensation, nous avons pris les proportions suivantes :

60 gr. de mésoxalate d'éthyle sont mis en suspension dans

100 gr. de phénétol et on agite pendant vingt minutes avec

90 gr. d'acide sulfurique concentré,

on constate que la masse s'échauffe par agitation, on verse sur de la glace et pour les opérations suivantes on se conforme à ce qui a été dit pour le bi-para-éthoxy-phénylmalonate d'éthyle qui est le produit de cette réaction.

Le rendement pour un poids de 80 gr. de cet éther est de 64 % de la théorie.

DEUXIÈME PARTIE

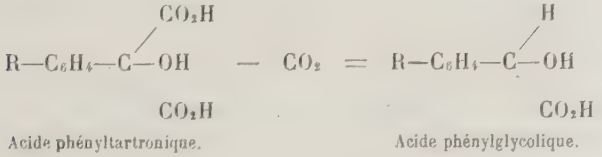
CHAPITRE I

Action des alcalis caustiques sur les éthers phényltartroniques.

Nous étudierons, dans ce chapitre et dans le suivant, l'action des alcalis caustiques, potasse ou soude, sur les éthers obtenus précédemment.

Nous avons constaté, d'une part, que les alcalis en solution aqueuse saponifient les éthers phényltartroniques mais pas les éthers diphénylmaloniques, et d'autre part, que ces derniers sont saponifiés par les alcalis en solution alcoolique.

Nous nous étions proposé de préparer, à partir de ces éthers, les acides bibasiques correspondants qui ne sont pas encore connus; toutes les tentatives faites dans ce but sont restées infructueuses, mais, dans tous les cas, nous avons obtenu, comme produits stables, des acides dérivant des acides bibasiques par perte d'une molécule d'anhydride carbonique : ce sont les acides phénylglycoliques :



Acide phényltartronique. Acide phénylglycolique.

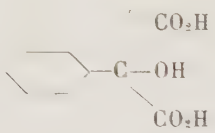
et les acides diphénylacétiques :

Acide diphénylmalonique. Acide diphénylacétique.

Cette instabilité a déjà été signalée par de nombreux auteurs pour des acides analogues, et il est très probable que, comme nous le faisions remarquer en mentionnant les travaux de Bœttinger, le produit qu'on obtiendrait par condensation de l'acide mésoxalique libre avec le toluène ne serait pas un acide bibasique mais plutôt un acide monobasique qui en dériverait par perte d'une molécule d'anhydride carbonique.

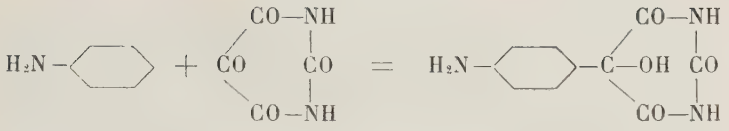
Nous verrons dans ce chapitre comment les alcalis caustiques en solution aqueuse agissent sur les éthers phényltartroniques et quelles sont les conclusions que nous pouvons en tirer pour établir d'une façon indiscutable la constitution de ces éthers.

Acide phényltartronique



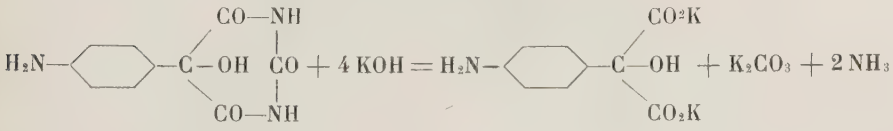
C'est le premier terme de la série de ces acides ; il n'est pas encore connu et, bien que nous l'ayons eu entre les mains, nous n'avons jamais pu l'isoler. Les acides de ce type sont excessivement instables et perdent avec la plus grande facilité une molécule d'anhydride carbonique.

On connait de nombreux dérivés de cet acide qui s'obtiennent à partir des produits d'addition de l'alloxane avec les amines aromatiques :



Aniline. Alloxane. Anilinalloxane.

préparés et décrits par Pellizari (1). Lorsque l'on soumet ces produits à l'action d'une solution alcaline chaude, il y a départ d'anhydride carbonique, d'ammoniaque et l'on obtient ainsi le sel alcalin d'un acide phényltartronique :



Cette réaction a été l'objet d'un brevet pris par MM Boehringer et Sœhne (2).

Dans l'espoir d'avoir l'acide phényltartronique, nous avons préparé, intermédiairement, le sel de potassium de la manière suivante :

On ajoute à une solution de 9 gr. (4 mol.) de potasse caustique dans 100 cc. d'eau, 10 gr. (1 mol.) de phényltartronate d'éthyle, qui se dissout avec dégagement de chaleur; on chauffe au bain-marie pendant vingt minutes et on laisse refroidir. Le sel de potassium précipite par addition d'alcool, on l'essore et le lave avec quelques gouttes d'alcool. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche; voici les résultats que nous avons obtenus à l'analyse :

DOSAGE DE POTASSIUM

Poids de substance sèche : 0gr,4834.
Poids de K_2SO_4 : 0gr,3085.

	Trouvé	Calculé pour $C_9H_6O_5K_2 = 272$
K %	28,66	28,75

(1) Pellizari. *Gaz. Chim. Ital.* t. 17 p. 409; 1887.
(2) Bœhringer et Sœhne. *Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*. t. VI. p. 158; 1900-1902.

La décomposition du sel de potassium par l'acide chlorhydrique à froid ne nous a pas donné l'acide bibasique correspondant; nous espérions que la double décomposition serait possible en passant par l'intermédiaire du sel de baryum qu'on traiterait par l'acide sulfurique. Le sel de baryum, obtenu par double décomposition entre le sel de potassium et une solution de chlorure de baryum, a l'aspect d'une poudre blanche amorphe

DOSAGE DE BARYUM

Poids de substance sèche : 0gr,4930.
Poids de $BaSO_4$: 0gr,3450.

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_4O_5Ba=331$
Ba %	41,19	41,16

Voici alors comment nous avons opéré pour effectuer la décomposition : un poids connu du sel de baryum est mis en suspension dans un peu d'eau, on ajoute le nombre correspondant de cc. d'une solution d'acide sulfurique normale; au bout de peu de temps la précipitation du sulfate de baryum est complète, on filtre et la solution claire est évaporée dans le vide sec de façon à éviter toute élévation de température qui pourrait être la cause du départ d'anhydride carbonique. Même dans ces conditions, nous avons reconnu que les cristaux ainsi obtenus n'étaient pas constitués par l'acide phényltartronique mais par l'acide phénylglycolique qui en dérive par perte d'une molécule d'anhydride carbonique.

Acide phénylglycolique

A l'inverse de l'acide phényltartronique, cet acide est très stable; il s'obtient aisément de la manière suivante : on dissout 9 gr. de potasse caustique dans 100 cc. d'eau, on ajoute 10gr. de phényltartronate d'éthyle et on chauffe au bain-marie pendant vingt minutes, on ajoute ensuite de l'acide chlorhy-

drique jusqu'à réaction acide et on évapore à siccité. Le résidu bien sec est épuisé à l'éther qui laisse le chlorure de potassium non dissous; la solution éthérée sèche est concentrée au bain-marie, l'huile restante cristallise par refroidissement, il suffit alors de faire recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole pour avoir l'acide phénylglycolique à l'état de pureté; il se présente sous forme de paillettes brillantes, fusibles à 118°.

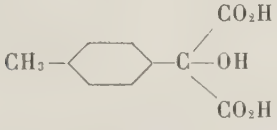
ANALYSE

0gr,2284 de substance ont donné 0gr,5277 de CO_2 et 0gr,1115 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_8H_8O_3$=152
C %	63,01	63,13
H %	5,46	5,30

Cet acide est connu depuis très longtemps ce qui nous dispensera de rappeler les différents procédés qui permettent de le préparer; nous mentionnerons simplement que la plupart des auteurs l'obtiennent à partir de la benzaldéhyde ou de sa combinaison bisulfitique.

Acide 4 méthyl-phénylartronique



Nous avons préparé le sel de sodium de cet acide comme celui de l'acide phénylartronique, en saponifiant l'éther correspondant par une solution aqueuse de soude dans les proportions indiquées précédemment. Le sel de sodium, obtenu par précipitation de sa solution aqueuse au moyen d'alcool, a l'aspect d'une poudre blanche, amorphe, bien soluble dans l'eau; nous en avons fait l'analyse :

DOSAGE DE SODIUM

Poids de substance sèche : 0gr.2481.
Poids de Na_2SO_4 : 0gr,1368.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_8O_5Na_2=254$
Na %	17.88	18,14

Le sel de baryum se prépare par double décomposition entre le sel de sodium et une solution de chlorure de baryum ; c'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau.

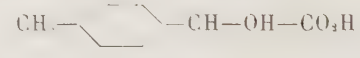
DOSAGE DE BARYUM

Poids de substance : 0gr,5180.
Poids de $BaSO_4$: 0gr,3498.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_8O_5Ba=345$
Ba %	39,75	39,78

Le sel de baryum est ensuite décomposé par la quantité équivalente d'une solution normale d'acide sulfurique. La solution, obtenue après la précipitation totale du sulfate de baryum et filtration, est concentrée dans le vide, les cristaux qui se forment sont dissous dans l'éther auquel on ajoute de l'éther de pétrole, cette solution se colore rapidement en jaune à l'air. Les résultats obtenus à l'analyse sont très voisins de ceux calculés pour l'acide glycolique correspondant.

Acide 4 méthyl-phénylglycolique



Il se prépare avec la plus grande facilité en chauffant au bain-marie, pendant vingt minutes, une solution de 12 gr. de soude dans 100 gr. d'eau à laquelle on ajoute 10 gr. d'éther 4-méthyl-phénylartronique. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide et on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu sec est épuisé à l'éther, la solution éthérée est séchée et concentrée par distillation ; il reste alors une huile légèrement colorée qui cristallise par

refroidissement, on fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. L'acide se présente en paillettes blanches, brillantes, fondant à 145°.

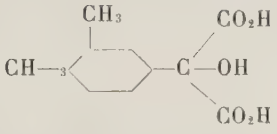
ANALYSE

0gr,1877 de substance ont donné 0gr,4469 de CO_2 et 0gr,1070 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_9H_{10}O_3$=166
C %	64,93	65,05
H %	6,37	6,07

Comme son homologue inférieur cet acide est déjà connu. Claus et Kroseberg (1) le préparent par réduction de l'acide α cétonique correspondant au moyen de l'amalgame de sodium ou de zinc en poudre et d'ammoniaque.

Acide 3-4 diméthyl-phényltartronique



Nous avons préparé les sels de sodium et de baryum de cet acide par saponification de l'éther éthylique au moyen de la soude caustique et double décomposition entre le sel de sodium et une solution de chlorure de baryum. Ces deux sels se présentent sous la forme de poudres blanches amorphes dont voici les analyses :

DOSAGE DE SODIUM

Poids de substance sèche : 0gr,5552.
Poids de Na_2SO_4 : 0gr,2910.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{10}O_5Na_2$=268
Na %	17,00	17,19

(1) Claus et Kroseberg. *Beritche* t. XX (2) p. 2050; 1887.

DOSAGE DE BARYUM

Poids de substance : 0gr,5241.
Poids de $BaSO_4$: 0gr,3381.

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{10}O_5Ba$=359
Ba %	37,97	38,23

Nous avons décomposé de la façon habituelle le sel de baryum puis nous avons évaporé dans le vide sec la solution obtenue après filtration. Les cristaux formés ont été dissous dans l'éther additionné d'éther de pétrole; l'analyse a porté sur le produit ainsi purifié et a donné les résultats suivants :

C % : 65,05 H % : 7,02

alors que l'acide tartronique exigeait les nombres suivants :

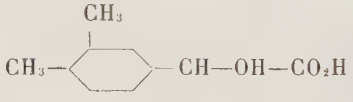
C % : 58,90 H % : 5,39

Les nombres calculés pour l'acide glycolique, dérivant de l'acide tartronique par perte d'une molécule d'anhydride carbonique, se rapprochent beaucoup des nombres trouvés à l'analyse :

C % : 66,64 H % : 6,71

d'où nous concluons que, pour la majeure partie, l'acide 3-4 diméthyl-phényltartronique s'était transformé en acide 3-4 diméthyl-phénylglycolique, bien que toutes les opérations aient été effectuées en l'absence de toute élévation de température.

Acide 3-4 diméthyl-phénylglycolique



On dissout 9 gr. 5 de soude caustique dans 100 gr. d'eau et l'on y ajoute 10 gr. de 3-4 diméthyl phényltartronate d'éthyle ; après vingt minutes de chauffage au bain-marie on verse dans la solution de l'acide chlorhydrique jnsqu'à ce que la réaction soit nettement acide, on constate à ce moment un

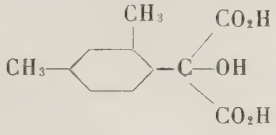
dégagement abondant d'anhydride carbonique. On évapore au bain-marie, le résidu sec est épuisé à l'éther ; l'huile obtenue par concentration de la solution éthérée cristallise par refroidissement. Ces cristaux sont dissous dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole d'où ils se déposent en paillettes blanches, fusibles à 135°.

ANALYSE

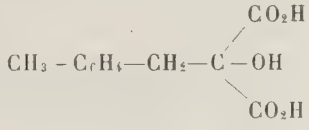
0gr,2031 de substance ont donné 0gr,4955 de CO_2 et 0gr,1251 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{12}O_5$=180
C %	66,54	66,64
H %	6,89	6,71

Acide 2-4 diméthyl-phénytartronique



Nous trouvons mentionné dans un mémoire de Pope (1) un acide méta-xylyltartronique, isomère de notre acide 2-4 diméthyl-phénytartronique, qui répond à la formule suivante :

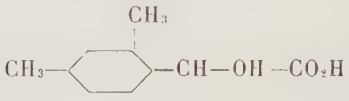


Cet auteur n'a pas pu l'isoler ; en effet, lorsqu'il a décomposé l'un de ses sels alcalins par un acide, il a constaté un dégagement d'anhydride carbonique avec production de l'acide glycolique correspondant à l'acide cherché. Cet exemple vient confirmer ce que nous savions déjà sur l'instabilité des acides phénytartroniques.

(1) Pope. *Berichte* t. 23 (1) p. 112 ; 1890.

Nous n'avons pas essayé, pour cette raison, de préparer l'acide 2-4 diméthyl-phényltartronique mais nous avons obtenu facilement l'acide glycolique correspondant par le procédé indiqué pour les homologues inférieurs.

Acide 2-4 diméthyl-phénylglycolique



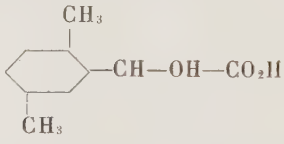
L'acide que nous avons obtenu fond à 119°; il est déjà connu, Claus (1) le prépare par réduction de l'acide α cétonique correspondant en solution alcoolique au moyen de l'amalgame de sodium et d'eau.

ANALYSE

0gr,2069 de substance ont donné 0gr,5042 de CO_2 et 0gr,1293 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3$=180
C %	66,46	66,64
H %	6,99	6,71

Acide 2-5 diméthyl-phénylglycolique



Il s'obtient comme ses deux isomères 3-4 et 2-4 par saponification de l'éther phényltartronique correspondant au moyen de la soude et mise en liberté de l'acide glycolique par l'acide chlorhydrique; on le fait cristalliser dans le chloroforme additionné d'éther de pétrole.

(1) Claus. J. f. p. *Chem.* t. 41. (2) p. 486; 1890.

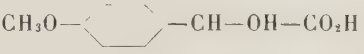
ANALYSE

0gr,2110 de substance ont donné 0gr,5137 de CO_2 et 0gr,1325 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3$=180
C %	66,40	66,64
H %	7,02	6,71

Le point de fusion de cet acide est de 114°, comme l'indique Claus (1) qui l'obtient par réduction de l'acide glyoxylique correspondant.

Acide p-méthoxy-phénylglycolique

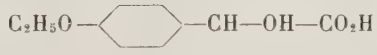


Ayant échoué dans nos tentatives de préparation des acides phényltartroniques, il nous a semblé inutile d'essayer de préparer ceux qui dérivent des éthers para-méthoxy- et éthoxy-phényltartroniques; nous avons seulement préparé les acides glycoliques correspondants.

Le mode opératoire est identiquement le même que celui indiqué pour l'acide phénylglycolique et ses homologues. nous n'entrerons donc pas dans les détails à ce propos.

Nous n'avons obtenu avec le para-méthoxy-phényltartronate d'éthyle qu'une huile très visqueuse que nous n'avons pas pu faire cristalliser.

Acide p-éthoxy-phénylglycolique



Préparé à partir de l'éther éthylique de l'acide para-éthoxy-phényltartronique, il se présente sous forme de paillettes blanches, bien solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique et l'eau bouillante. Le point de fusion est de 134°.

---

(1) Claus. J. f. p. *Chem.* t. 43 (2) p. 147 ; 1891.

ANALYSE

0gr,2001 de substance ont donné 0gr,4491 de CO_2 et 0gr,1161 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{12}O_4$=196
C %	61,21	61,20
H %	6,49	6,16

On l'obtient très bien cristallisé dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole.

CHAPITRE II

Action des alcalis en solution alcoolique sur les éthers diphénylmaloniques.

Nous venons de voir que les alcalis caustiques en solution aqueuse saponifient les éthers phényltartroniques; ils sont sans action sur les éthers diphénylmaloniques et doivent alors être employés en solution alcoolique et à la température du bain-marie car, à froid, la saponification n'a pas lieu.

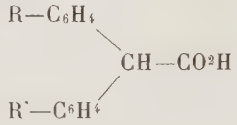
Dans ces conditions, on n'obtient pas le produit normal de saponification, le sel alcalin d'un acide diphénylmalonique, mais un sel qui en dérive par perte d'une molécule d'anhydride carbonique, c'est-à-dire le sel d'un acide diphénylacétique.

Nous avons essayé à plusieurs reprises de faire la saponification à froid et en variant les conditions : en dissolvant la potasse caustique dans l'alcool et ajoutant la quantité correspondante d'éther; en dissolvant du sodium dans l'alcool absolu et mettant la quantité d'eau nécessaire pour former de la soude puis ajoutant l'éther finement pulvérisé. Jamais nous n'avons observé la formation d'un sel alcalin et nous avons reconnu, même au bout d'un temps très long (plusieurs semaines), la présence dans l'alcool, qui avait toujours une réaction alcaline très nette, de l'éther inaltéré.

Le mode opératoire suivant est applicable à tous les éthers diphénylmaloniques : on dissout *deux parties de potasse caustique* dans *trois parties d'alcool* et l'on ajoute *trois parties d'éther diphénylmalonique* en solution dans *cinq parties d'alcool;* il se produit aussitôt l'addition de l'éther, les solutions

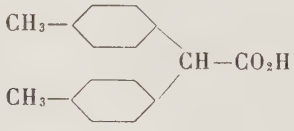
étant chaudes, un précipité blanc qui augmente rapidement ; nous avons reconnu que ce précipité était constitué par du carbonate de potassium. Le poids du carbonate de potassium qui se forme dans la saponification d'une molécule d'éther correspond exactement à l'élimination d'une molécule d'anhydride carbonique. On filtre de façon à séparer le carbonate de potassium, on ajoute de l'eau à la solution alcoolique et on chasse l'alcool par un courant de vapeur d'eau. L'acide, qui se trouve à l'état de sel alcalin, est mis en liberté par l'acide chlorhydrique ; il se rassemble sous forme d'une huile qui le plus souvent cristallise, on l'extrait à l'éther et la solution éthérée est séchée puis concentrée par distillation. L'acide cristallise par refroidissement.

Les acides ainsi obtenus sont des acides acétiques disubstitués du type :



dans lesquels les groupements substituants R et R' peuvent être identiques ou différents. Le premier terme de cette série, l'acide diphénylacétique, n'a pas été préparé parce que la matière première nous faisait défaut. Le rendement est quantitatif.

Acide 4-4' diméthyl-diphénylacétique



Obtenu par le procédé que nous venons de décrire, il se présente en très jolis cristaux prismatiques, incolores, fusibles à 144°.

ANALYSES

0gr,2260 de substance ont donné 0gr,6610 de CO_2 et 0gr,1414 de H_2O
0gr,2088 de substance ont donné 0gr,6103 de CO_2 et 0gr,1292 de H_2O

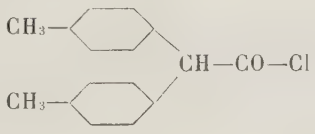
	Trouvé		Calculé pour $C_{16}H_{16}O_2 = 240$
	I	II	
C %	79,77	79,72	79,96
H %	6,99	6,92	6,71

Cet acide est déjà connu et a été préparé par Fritsch et Feldmann (1). Leur méthode est très générale, elle consiste à ajouter à la solution d'un carbure aromatique ou d'un éther-oxyde phénolique et d'hydrate de chloral dans l'acide acétique de l'acide sulfurique concentré par petites portions en ayant soin que la température ne dépasse pas 50°. Après une série de traitements appropriés, qu'il serait trop long d'énumérer ici, on obtient les acides sous forme d'huiles qui se prennent bientôt en masse; il suffit alors de les faire cristalliser dans l'acide acétique bouillant.

Pour caractériser ces acides, nous avons préparé les amides, les anilides ou les paratoluides en faisant intermédiairement les chlorures d'acide.

Dérivés de l'acide 4-4' diméthyl-diphénylacétique

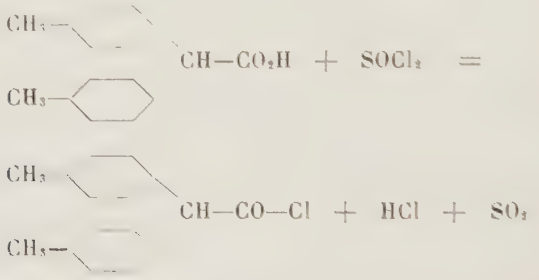
Chlorure de 4-4' diméthyl-diphénylacétyle



Pour le préparer, nous avons eu recours à la méthode de H. Meyer (2); elle consiste à faire agir sur un acide le chlorure de thionyle. Celui-ci a, sur le chlorure de phosphore, l'avantage de ne pas laisser de résidu solide ou liquide, grâce

(1) Fritsch et Feldmann. *Lieb. Ann.* t. 306 p. 81; 1891.
(2) H. Meyer. *Monatshefte* t. 22 p. 415; 1901.

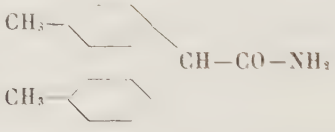
à sa facile décomposition en produits gazeux. On opère comme il suit : on chauffe au bain-marie *une molécule d'acide* avec *deux molécules de chlorure de thionyle*, en ayant soin que la température ne dépasse pas 60°. La réaction a lieu conformément à l'équation suivante :



Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on élimine le chlorure de thionyle en excès en chauffant dans le vide, pendant quelques instant, le produit de la réaction. Il reste alors dans l'appareil une huile légèrement jaune, fumant abondamment à l'air, que nous avons utilisée pour l'obtention de l'amide et de l'anilide.

Nous avons essayé de distiller ce chlorure d'acide dans le vide, mais, sous une pression de 15 %, il y avait une décomposition notable qui nous a obligés d'interrompre la distillation.

4-4' diméthyl-diphénylacétamide



On dissout le chlorure d'acide, préparé comme il vient d'être dit, dans l'éther absolu et on fait passer dans cette solution un courant lent d'ammoniac pur et sec. Il est bon de refroidir car la réaction dégage une grande quantité de chaleur, ce qui amène la volatilisation rapide de l'éther ; l'amide peu soluble dans l'éther se dépose pour la majeure

partie en petits cristaux que l'on sépare par essorage ; la solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, au bicarbonate de soude et séchée. L'amide est dissoute, après que l'on a chassé l'éther, dans l'alcool méthylique d'où elle cristallise par refroidissement en fines aiguilles soyeuses fondant à 187°.

ANALYSE

0gr,2117 de substance ont donné 0gr,6227 de CO_2 et 0gr,1396 de H_2O

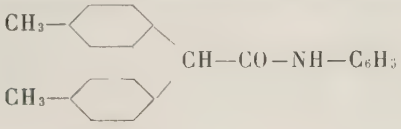
	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{17}ON = 239$
C %	80,22	80,28
H %	7,37	7,16

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2577 de substance ont donné 13cc,6 de N mesuré humide à 18° sous 752 mm,5 (lu à 17°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{17}ON = 239$
N %	5,99	5,87

4-4' diméthyl-diphénylacétanilide



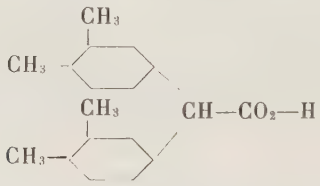
Dissoudre le chlorure d'acide dans son volume d'éther absolu, ajouter lentement et en refroidissant deux molécules et demie d'aniline en solution dans l'éther ; laver ensuite avec une solution étendue d'acide chlorhydrique, au bicarbonate de soude et à l'eau. Dissoudre dans l'alcool à 95° la masse cristalline obtenue après distillation de l'éther ; l'anilide se sépare sous forme de longues aiguilles blanches fusibles à 170°.

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2903 de substance ont donné 11cc de N mesuré humide à 16° sous 753 mm (lu à 15°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{21}ON = 315$
N %	4,50	4,45

Acide 3-4 3'-4' tétraméthyl-diphénylacétique



Des trois isomères possibles nous n'avons que celui qui renferme dans sa molécule le noyau de l'o-xylène puisque c'est seulement dans la condensation de ce carbure avec l'éther mésoxalique que nous avons obtenu l'éther malonique disubstitué correspondant. Il se prépare exactement comme son homologue inférieur ; ses propriétés sont très voisines de celles de cet acide. Il est facilement soluble dans l'acide acétique bouillant, l'alcool, l'éther, le chloroforme et difficilement dans l'eau ; ce composé fond à 117°.

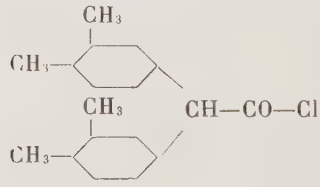
ANALYSE

0gr,2253 de substance ont donné 0gr,6635 de CO_2 et 0gr,1541 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{20}O_2 = 268$
C %	80,32	80,54
H %	7,65	7,51

Dérivés de l'acide 3-4 3'-4' tétraméthyl-diphénylacétique.

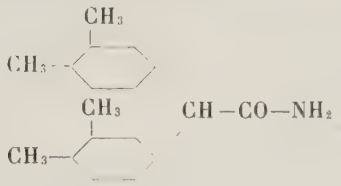
Chlorure de 3-4 3'-4' tétraméthyl-diphénylacétyle



Deux molécules de chlorure de thionyle sont chauffées au bain-marie avec une molécule d'acide. L'huile restant après

élimination du chlorure de thionyle en excès, dans le vide, nous servira à préparer l'amide et la paratoluide. Ce chlorure d'acide, comme son homologue inférieur, est faiblement coloré en jaune et fume abondamment à l'air.

3-4 3'-4' tétraméthyl-diphénylacétamide



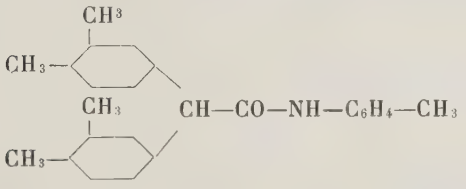
On fait passer un courant lent d'ammoniac pur et sec dans la solution refroidie du chlorure d'acide dans l'éther absolu. L'amide, obtenue après lavage à l'acide chlorhydrique étendu, au bicarbonate de soude et à l'eau, est dissoute dans l'alcool à 95° d'où elle se dépose en fines aiguilles fondant à 187°.

ANALYSE

0gr,3154 de substance ont donné 14cc2 de N mesuré humide à 16° sous 741 mm,3 (lu à 17°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{21}ON = 267$
N %	5,08	5,25

Paratoluide
3-4 3'-4' tétraméthyl-diphénylacétique



Deux molécules de paratoluidine en solution dans l'éther absolu sont ajoutées goutte à goutte à la solution de une molécule d'acide dans l'éther. La solution éthérée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, au bicarbonate de soude et

finalement à l'eau. La paratoluide provenant de la concentration de la solution éthérée au bain-marie est purifiée par cristallisation dans l'alcool à 95°, elle se présente en aiguilles dont le point de fusion est : 198°.

ANALYSE

0gr,3021 de substance ont donné 11,00cc de N mesuré humide à 19° sous 750,m/m3 (lu à 19°,5).

	Trouvé	Calculé pour $C_{28}H_{27}ON = 357$
N %	4,09	3,98

Acide 4-méthyl-diphénylacétique

Nous devons encore mentionner l'acide p-méthyl-diphénylacétique que nous avons obtenu, comme produit secondaire dans la réduction du p-méthyl diphénylmalonate d'éthyle au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Ainsi que nous le verrons plus loin, il se trouve alors à l'état de sel de sodium, on le met en liberté par l'acide chlorhydrique et l'on épuise à l'éther ; la solution éthérée est lavée à l'eau puis séchée et concentrée au bain-marie. Il reste une huile qui cristallise par refroidissement ; cet acide que l'on fait recristalliser dans l'éther additionné d'éther de pétrole se présente sous la forme de petits prismes fusibles à 116°. Ses propriétés et sa solubilité dans les divers dissolvants organiques sont très voisines de celles des acides précédents.

ANALYSE

0gr,2095 de substance ont donné 0gr,6093 de CO_2 et 0gr,1200 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{14}O_2 = 226$
C %	79,32	79,61
H %	6,40	6,24

Parmi les acides diphénylacétiques que nous avons préparés, cet acide est le seul dont les deux groupements substituants ne soient pas identiques.

Dans cette même catégorie d'acides acétiques disubstitués, nous rangerons également ceux qui proviennent de la saponification, au moyen des alcalis caustiques en solution alcoolique, des éthers biméthoxy- et biéthoxy-phénylmaloniques. Ils sont, d'ailleurs, déjà connus et ont été préparés par MM. Fritsch et Feldmann (1) par condensation de l'hydrate de chloral avec les éthers-oxydes correspondants. Leur solubilité dans l'éther, l'alcool, le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique bouillant est très grande mais nulle dans l'eau froide et l'éther de pétrole.

Acide bi-p-méthoxy-diphénylacétique

Le mode opératoire que nous avons donné à propos des acides diphénylmaloniques, au commencement de ce chapitre, convient également très bien aux acides bi-p-méthoxy- ou éthoxy-phénylmaloniques.

L'acide bi-p-méthoxyphénylacétique, préparé par ce procédé, se présente sous forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser, on la dissout dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole et l'on obtient ainsi de petites paillettes blanches, brillantes, fondant à 110°.

ANALYSE

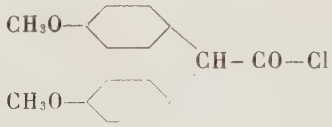
0gr,1903 de substance ont donné 0gr,4906 de CO_2 et 0gr,1041 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{16}O_4 = 272$
C %	70,31	70,56
H %	6,11	5,92

(1) Fritsch et Feldmann. *Lieb. Ann.* t. 306 p. 83; 1899.

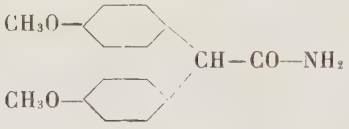
Dérivés de l'acide bi-p-méthoxy-diphénylacétique.

Chlorure de bi-p-méthoxy-diphénylacétyle



Le chlorure de thionyle réagit à la façon habituelle sur l'acide bi-p-méthoxy-diphénylacétiquepour donner le chlorure d'acide correspondant ; c'est un liquide légèrement visqueux, coloré en jaune pâle, fumant abondamment à l'air. Nousl'avons transformé en dérivés azotés par action de l'ammoniac et de la paratoluidine.

Bi-p-méthoxy-diphénylacétamide



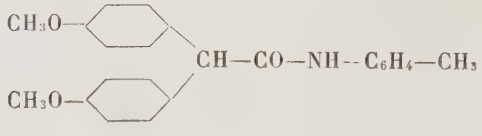
L'ammoniac pur et sec réagit énergiquement sur le chlorure d'acide précédent au sein de l'éther absolu. L'amide peu soluble dans l'éther se précipite en petits cristaux blancs ; après cristallisation dans l'alcool à 95° elle se présente en longues aiguilles blanches, à l'aspect soyeux, fusibles à 183°.

ANALYSE

0gr,2607 de substance ont donné 12cc de N mesuré humide à 17° sous 741 m/m,3 (lu à 16°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{17}O_3N = 271$
N %	5,16	5,18

Paratoluide bi-p-méthoxy-diphénylacétique



Lorsqu'on fait agir la paratoluidine en solution éthérée sur le chlorure de l'acide bi-p-méthoxy-diphénylacétique dissous également dans l'éther absolu dans les proportions de une molécule de chlorure d'acide pour deux molécules et demie d'amine, on obtient, après lavage avec une solution étendue d'acide chlorhydrique puis au bicarbonate de soude et à l'eau, un corps blanc à l'aspect cristallin. La paratoluide se présente après recristallisation dans l'alcool à 95° sous forme de fines aiguilles blanches dont le point de fusion est de 188°.

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2560 de substance ont donné 9cc de N mesuré humide à 14° sous 741mm,3 (lu à 17°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{23}H_{23}O_3N = 361$
N %	4,00	3,68

Acide bi-p-éthoxy-diphénylacétique

La méthode employée pour préparer l'homologue inférieur nous a donné dans ce cas un liquide très visqueux qui n'a cristallisé qu'au bout de quelques mois. Recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, il se présente sous forme de petits cristaux incolores fondant à 114°.

ANALYSE

0gr,2359 de substance ont donné 0gr,6213 de CO_2 et 0gr,1476 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{20}O_4 = 300$
C %	71,83	71,96
H %	6,99	6,71

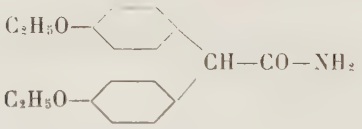
Les propriétés et les solubilités de cet acide sont les mêmes que celles de l'acide étudié précédemment ; il a du reste été préparé comme lui par Fritsch et Feldmann.

Dérivés de l'acide bi-p-éthoxy-diphénylacétique.

Chlorure de bi-p-éthoxy-diphénylacétyle

Nous n'insisterons pas sur son mode de préparation qui est le même que celui de ses homologues et analogues dont il a toutes les propriétés. Nous l'avons transformé en amide et en anilide.

Bi-p éthoxy-diphénylacétamide



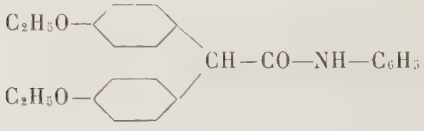
On fait passer un courant lent d'ammoniac pur et sec dans la solution éthérée du chlorure d'acide jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. Les cristaux sont purifiés par dissolution dans l'alcool qui les laisse déposer en longues aiguilles soyeuses fondant à 163°.

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2666 de substance ont donné 11cc,2 de N mesuré humide à 15° sous 753$^{m}_{m}$,4 (lu à 16°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{21}O_3N = 299$
N %	4,84	4,69

Bi-p-éthoxy-diphénylacétanilide



Deux molécules et demie d'aniline dissoutes dans l'éther absolu sont ajoutées goutte à goutte et en refroidissant à une molécule de chlorure d'acide en solution dans l'éther. On lave ensuite à l'acide chlorhydrique étendu, au bicarbonate de soude et à l'eau. L'anilide est mis à cristalliser dans l'alcool à 95° d'où il se précipite par refroidissement en fines aiguilles fondant à 115°.

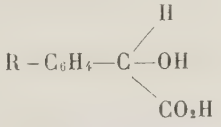
DOSAGE D'AZOTE

0gr,2892 de substance ont donné 9cc,95 de N mesuré humide à 20° sous 741 m/m (lu à 22°).

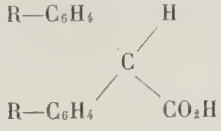
	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{25}O_3N = 375$
N %	3,80	3,74

Fritsch et Feldmann ont préparé par la méthode que nous avons indiquée précédemment un certain nombre d'acides acétiques disubstitués parmi lesquels nous citerons l'acide 4-4' diméthyl-diphénylacétique, l'acide bi-p-méthoxy-diphénylacétique, et l'acide bi-p-éthoxy-diphénylacétique. Ils en ont aussi établi la constitution par oxydation et ont obtenu ainsi des cétones déjà connues (1).

L'action des alcalis caustiques sur les éthers phényltartroniques et sur les éthers diphénylmaloniques permet d'établir leur constitution d'une façon certaine. Les acides bibasiques qui devraient être les produits normaux de la saponification sont, comme nous l'avons vu, extrêmement instables et conduisent par perte d'une molécule d'anhydride carbonique aux acides phénylglycoliques



ou aux acides diphénylacétiques :



(1) Fritsch et Feldmann. *Lieb. Ann.* t. 306 p. 85; 1899.

Il s'en suit donc forcément que dans le produit primitif, éther phényltartronique ou diphénylmalonique, les groupements substituants du noyau benzènique doivent occuper la même position que dans le produit de saponification. Or tous les acides que nous avons ainsi préparés sont identiques aux acides connus, possèdant le groupement substituant du noyau benzènique en para vis-à-vis de l'atome de carbone méthanique, dont la constitution n'est pas douteuse.

La manière de formuler les produits de condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques ou les éthers-oxydes phénoliques se trouve donc pleinement justifiée.

CHAPITRE III

Réduction des éthers diphénylmaloniques.

Le dernier chapitre du présent travail est consacré à la réduction des éthers diphénylmaloniques au moyen du sodium et de l'alcool absolu selon la méthode trouvée par MM. Bouveault et Blanc (1). Elle permet de passer d'un acide à l'alcool primaire renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Pour l'éther d'un acide monobasique on prend six atomes de sodium par molécule d'éther que l'on dissout dans trois à quatre fois son poids d'alcool absolu. La solution alcoolique est versée sur le sodium coupé en gros morceaux et placé dans un ballon surmonté d'un puissant réfrigérant ; la vitesse d'introduction de l'éther n'est limitée que par la puissance du réfrigérant ; une réaction très vive se déclare, le sodium fond et lorsque la réaction se calme, on achève la dissolution du sodium en chauffant au bain-marie ou mieux au bain de chlorure de calcium. Quand il ne reste plus trace de sodium, on ajoute, sans laisser refroidir, de l'eau en quantité suffisante pour que la dissolution soit limpide. Dans cette phase de l'opération l'eau décompose l'alcoolate de sodium en alcool et soude qui saponifie l'éther non réduit. On entraîne ensuite l'alcool par un courant de vapeur d'eau, l'alcool ordinaire passe le premier et ensuite il distille un mélange d'eau et du nouvel alcool. On rectifie soigneusement l'alcool ordinaire qui laisse un résidu que l'on joint à la portion aqueuse provenant de la distillation ; on épuise cette portion à l'éther, distille l'éther au bain-marie et l'on obtient après rectification le nouvel alcool très pur.

(1) Bouveault et Blanc. *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 31 p. 1203 ; 1904.

Poursuivant l'étude de leur réaction, les auteurs l'ont appliquée aux éthers des acides bibasiques (1). Dans le cas où le sodium est sans action sur eux, ils se réduisent et conduisent, en général, à un glycol bi-primaire dont l'extraction est très pénible parce qu'il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther et que d'autre part il se sépare très difficilement de la soude et des sels formés. Ces glycols s'obtiennent avec des rendements satisfaisants et sont distillables dans le vide.

Dans la réduction du diisobutylmalonate d'éthyle, MM. Bouveault et Blanc ont isolé une portion principale soluble dans la soude, constituée par le sel de sodium de l'acide diisobutylacétique, et une portion neutre. Cette dernière portion s'est séparée à la distillation en deux autres : la première formée par l'alcool diisobutyléthylique, la seconde par le glycol cherché : le diisobutyltriméthylèneglycol.

Le mécanisme de la réduction est le suivant, il se répète pour chacune des fonctions éthers :

$$\begin{aligned} &R{-}CO_2R' + 4\ Na + 2\ C_2H_5OH = \\ &R{-}CH_2{-}O{-}Na + R'{-}O{-}Na + 2\ C_2H_5ONa \end{aligned}$$

mais à côté de cette réaction normale, il s'en produit une autre : la réduction du diisobutylacétate d'éthyle qui se forme dans l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther primitif et qui peut se formuler de la manière suivante :

$$\begin{matrix} C_4H_9 \\ \diagdown \\ \quad C \\ \diagup \\ C_4H_9 \end{matrix} \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ \\ \\ \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_6O = \begin{matrix} C_4H_9 \\ \diagdown \\ \quad CH{-}CO_2C_2H_5 \\ \diagup \\ C_4H_9 \end{matrix} + CO(OC_2H_5)_2$$

ce qui explique la formation de l'alcool diisobutyléthylique par suite de la réduction, aussitôt sa formation, de l'éther diisobutylacétique.

---

(1) Bouveault et Blanc. *C. R.* t. 137, p. 328; 1903.

Il résulte des recherches faites par les auteurs, que, dans le cas des éthers des acides renfermant un groupement oxhydrile en α, on n'obtient pas de résultats nets. Nous n'avons donc pas appliqué cette réaction aux éthers phényltartroniques ; nous n'avons effectué que la réduction des éthers diphénylmaloniques en y comprenant ceux qui possèdent des fonctions éthers-oxydes.

Le premier terme de la série de ces éthers, le diphénylmalonate d'éthyle, n'ayant pas été obtenu en quantité suffisante, nous n'avons réduit que les éthers diméthyl-diphénylmalonique, tétraméthyl-diphénylmalonique, bi p-méthoxy-et bi-p éthoxy-diphénylmaloniques.

Nous avons appliqué la méthode décrite au commencement de ce chapitre à propos de la réduction des éthers des acides monobasiques et en employant six atomes de sodium par fonction éther soit douze atomes de sodium par molécule.

Mais la réaction inattendue, qui, dans le cas du diisobutylmalonate d'éthyle conduit à l'alcool diisobutyléthylique, devient la réaction normale et donne des alcools éthyliques disubstitués sans que nous ayons jamais observé la formation de glycol. Nous avons par suite été amenés à modifier le mode opératoire : la réduction étant terminée et le sodium dissous entièrement on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le contenu du ballon soit bien limpide. On chasse ensuite l'alcool ordinaire par un courant de vapeur d'eau, le nouvel alcool n'est pas entraînable et se rassemble à la surface du liquide sous forme de gouttelettes huileuses. On épuise à l'éther dans lequel ces alcools sont extrêmement solubles, on sépare la couche supérieure éthérée qui renferme l'alcool cherché de la couche inférieure alcaline dans laquelle le sel de sodium de l'acide provenant de la saponification de l'éther non réduit n'est pas toujours très soluble, ce qui explique la formation éventuelle d'une troisième couche.

La solution éthérée lavée et séchée est concentrée au bain-marie, il reste alors une huile qui cristallise dans le vide, on fait ensuite recristalliser l'alcool dans un dissolvant approprié.

La portion aqueuse renfermant le sel de sodium provenant de la saponification de l'éther non réduit est neutralisée puis acidulée fortement par l'acide chlorhydrique de façon à mettre en liberté l'acide qui se trouve être précisément le même que celui obtenu par saponification, au moyen des alcalis caustiques en solution alcoolique, des éthers diphénylmaloniques. Il suffit d'extraire à l'éther l'acide mis ainsi en liberté.

Nous avons caractérisé les nouveaux alcools par leurs phényluréthanes qu'on obtient très simplement en dissolvant l'alcool dans l'éther de pétrole, l'éther absolu ou le benzène et en ajoutant à cette solution la quantité voulue d'isocyanate de phényle. Ces dérivés sont généralement bien cristallisés.

Tous ces alcools s'obtiennent avec des rendements très satisfaisants et voisins de 70% ; la fraction de l'éther qui n'est pas réduite se retrouve, quantitativement, dans la solution alcaline à l'état de sel de sodium de l'acide diphénylacétique correspondant.

Alcool bi-p-méthyl-diphényléthylique

Dans un ballon surmonté d'un puissant réfrigérant on met 41 gr. de sodium coupé en gros morceaux sur lesquels on verse une solution de 50 gr. de ditolylmalonate d'éthyle dans 200 gr. d'alcool absolu. Une vive réaction se déclare, le sodium fond et l'alcool se met à bouillir, lorsque la réaction se calme, on chauffe au bain de chlorure de calcium pour achever la dissolution du sodium, ce qui demande de 4 à 5 heures. On ajoute alors de l'eau, sans refroidir, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement limpide ; on entraîne l'alcool éthylique par un courant de vapeur d'eau, pendant ce temps le contenu du ballon se trouble par suite de l'insolubilité du nouvel alcool dans la lessive alcaline. On extrait

cet alcool à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau, séchée et concentrée au bain-marie. L'huile résiduaire est mise dans le vide, elle ne tarde pas à cristalliser; on obtient ainsi l'alcool cherché avec un rendement de 70%.

La solution aqueuse alcaline est neutralisée puis acidulée fortement par l'acide chlorhydrique, il se dépose une huile qui cristallise au bout de quelque temps et qui est constituée par de l'acide diméthyl-diphénylacétique.

L'alcool est purifié par distillation dans le vide, il bout vers 208° sous 19‰ et se présente après refroidissement en une masse cristalline blanche fondant à 63°5.

Cet alcool, comme ses homologues et analogues est excessivement soluble dans les véhicules organiques usuels à l'exception de l'éther de pétrole. Dissous dans l'éther de pétrole (20-40°) il s'y dépose en longues aiguilles soyeuses ; son odeur est faible et rappelle celle de la lavande.

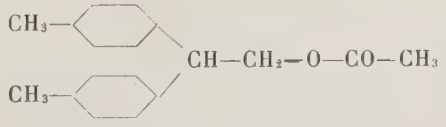
ANALYSE

0gr,2422 de substance ont donné 0gr,7550 de CO_2 et 0gr,1773 de H^2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{16}H_{18}O = 226$
C %	85,02	84,90
H %	8,19	8,02

Dérivés de l'alcool bi-p-méthyl-diphényléthylique.

Acétate de l'alcool bi-p-méthyl-diphényléthylique



On chauffe au bain-marie pendant trois heures l'alcool avec deux fois la quantité théorique d'anhydride acétique. Ensuite on distille dans le vide, l'acétate bout à 215-220° (215°) sous 18‰. C'est un liquide légèrement jaune dont la densité est à 0° $D\frac{0}{0} = 1,070$.

DENSITÉ A 0°

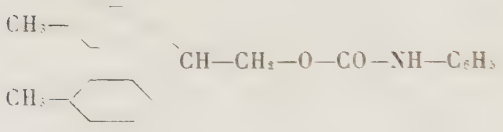
Poids du liquide remplissant le pycnomètre à 0°	3gr,2056
Poids d'eau.....	2gr,9949

ANALYSE

0gr,1800 de substance ont donné 0gr,5287 de CO_2 et 0gr,1235 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{20}O_2 = 268$
C %	80.11	80,55
H %	7.67	7.51

Phényluréthane de l'alcool bi-p-méthyl-diphényléthylique



On dissout l'alcool dans l'éther de pétrole (20-40°) et l'on ajoute à cette solution de l'isocyanate de phényle (calculé avec un excès de 10 % de la quantité théorique). Au bout de 24 heures on filtre pour séparer la diphénylurée et on concentre la solution éthérée au bain-marie, les cristaux qui se forment dans le fond du ballon sont dissous dans l'alcool étendu d'eau et l'on obtient ainsi des cristaux fusibles à 87°.

ANALYSES

0gr,2306 de substance ont donné 0gr,6746 de CO_2 et 0gr,1439 de H_2O
0gr,2369 de substance ont donné 0gr,6937 de CO_2 et 0gr,1462 de H_2O

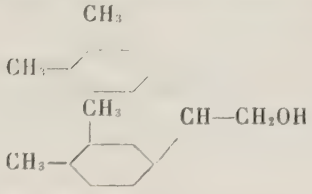
	Trouvé		Calculé pour $C_{23}H_{23}O_2N = 345$
	I	II	
C %	79,79	79,86	79,95
H %	6,98	6,90	6,71

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2793 de substance ont donné 10cc,3 de N mesuré humide à 15° sous 652mm,3 (lu à 17°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{23}H_{23}O_2N = 345$
N %	4,24	4,06

Alcool 3-4. 3'-4' tétraméthyl-diphényléthylique



Ce composé, préparé exactement comme son homologue inférieur, se prend en une masse cristalline très soluble dans les véhicules organiques, insoluble dans l'éther de pétrole. Finalement on l'obtient par cristallisation dans l'alcool éthylique étendu d'eau en fines aiguilles dont le point de fusion est 69°.

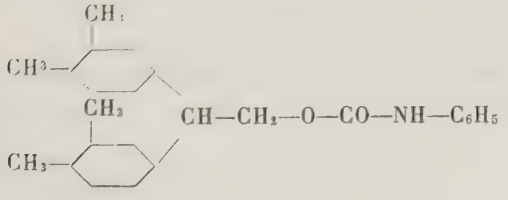
ANALYSE

0gr,1907 de substance ont donné 0gr,5943 de CO_2 et 0gr,1515 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{18}H_{22}O = 254$
C %	84,99	84 98
H %	8,88	8,72

Dérivé de l'alcool 3-4. 3'-4' tétraméthyl-diphényléthylique.

Phényluréthane de l'alcool 3-4. 3'-4' tétraméthyl-diphényléthylique



On dissout l'alcool dans l'éther absolu et l'on ajoute à cette solution la quantité correspondante d'isocyanate de phényle calculée avec un excès de 10 %. On abandonne le tout dans un flacon bien bouché pendant quelques jours; on sépare la partie liquide de la petite quantité de diphénylurée qui s'est formée et le résidu obtenu après distillation de l'éther est dissous dans l'alcool à 95°. La phényluréthane cristallise par refroidissement et se présente en petites masses concrétionnées fusibles à 104°.

DOSAGE D'AZOTE

0gr,2821 de substance ont donné 9cc,7 de N mesuré humide à 17° sous 749mm,5 (lu à 18°).

	Trouvé	Calculé pour $C_{25}H_{27}O_2N = 373$
N %	3,90	3,76

Alcool bi-p-méthoxy-diphényléthylique

MM. Bouveault et Blanc ont réduit également les éthers des acides renfermant dans leur molécule la fonction éther-oxyde (1). Cette réaction présentait, dans ce cas, un intérêt tout particulier puisqu'elle permettait de préparer commodément les glycols les plus variés. Mais il résulte des recherches faites par les auteurs que la position du groupement -OR influe fortement sur le sens de la réaction. Si le groupement -OR est en α il est simplement remplacé par H et l'on a un alcool simple; s'il est en β la réduction est normale et conduit à un glycol monoalcoylé.

Les éthers bi-para-méthoxy ou éthoxy diphénylmaloniques se comportent lorsqu'on les réduit comme les éthers des

(1) Bouveault et Blanc. *Bull. Soc. Chim.* (3e série) t. 31 p. 1210; 1904.

acides diphénylmaloniques et l'on obtient des alcools renfermant deux fois le groupement -OR. Le mode opératoire est le même que dans le cas des éthers diphénylmaloniques et l'on transforme ainsi l'éther en alcool bi-para-méthoxy ou éthoxy-diphényléthylique avec un rendement de 70 % ; l'éther non réduit est saponifié et se retrouve à l'état de sel de sodium de l'acide bi-para-méthoxy-ou éthoxy-diphénylacétique.

Ces alcools, comme leurs analogues décrits ci-dessus, sont solides et très solubles dans les véhicules organiques.

Le bi-para-méthoxy-diphényléthanol s'obtient à l'état cristallisé par refroidissement de sa solution dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, il se présente en fines aiguilles fusibles à 94°,5.

ANALYSES

0gr,1944 de substance ont donné 0gr,5298 de CO_2 et 0gr,1261 de H_2O
0gr,2274 de substance ont donné 0gr,6190 de CO_2 et 0gr,1467 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{16}H_{18}O_3 = 258$
	I	II	
C %	74,32	74,24	74,38
H %	7,25	7,21	7,03

Nous avons essayé de préparer à plusieurs reprises la phényluréthane de cet alcool mais nous n'avons jamais isolé de produit cristallisé.

Alcool bi-p-éthoxy-diphényléthylique

Il se forme de la même façon que son homologue inférieur dans la réduction de l'éther biphénylmalonique correspondant au moyen du sodium et de l'alcool absolu. Par suite de son extrême solubilité dans les véhicules organiques, il cris-

tallise difficilement; cependant, en refroidissant fortement, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, sa solution dans l'éther de pétrole additionné de quelques gouttes d'éther, on l'obtient en longues aiguilles blanches, à l'aspect soyeux, fondant à 42°.

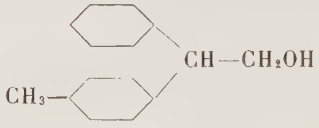
ANALYSES

0gr,1723 de substance ont donné 0gr,4744 de CO_2 et 0gr,1229 de H_2O
0gr,2016 de substance ont donné 0gr,5540 de CO_2 et 0gr,1436 de H_2O

	Trouvé		Calculé pour $C_{18}H_{22}O_3 = 386$
	I	II	
C %	75,09	74,95	75,48
H %	7,98	7,97	7,75

Pour cet alcool également nous n'avons pu avoir la phényl-uréthane à l'état cristallisé.

Alcool p-méthyl-diphényléthylique



Cet alcool se distingue des précédents en ce que les deux groupements substituants sont différents. On l'obtient exactement de la même façon que ceux que nous avons vus précédemment, en réduisant au moyen du sodium et de l'alcool absolu l'éther para-méthyl-diphénylmalonique. Il distille sans décomposition et, comme ses analogues, est excessivement soluble dans les dissolvants organiques. L'éther de pétrole (20-40°) le dissout bien et le laisse déposer en aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 52°.

ANALYSE

0gr,1990 de substance ont donné 0gr,6144 de CO_2 et 0gr,1392 de H_2O

	Trouvé	Calculé pour $C_{15}H_{16}O = 212$
C %	84,20	84,86
H %	7,82	7,60

Bien que nous ayons recommencé les analyses un grand nombre de fois, les résultats obtenus avec ce composé sont assez notablement inférieurs aux nombres exigés par la théorie sans qu'aucune raison apparente nous permette de justifier ces différences.

CONCLUSIONS

Après avoir rappelé rapidement les principales méthodes d'obtention et de préparation des éthers mésoxaliques, nous avons décrit et étudié toute une série d'éthers phényltartroniques et dyphénylmaloniques qui résultent de la condensation des éthers mésoxaliques avec les carbures aromatiques et les éthers oxydes phénoliques.

Nous avons remplacé, dans un cas particulier, l'éther mésoxalique par l'éther isonitrosomalonique correspondant qui est d'une préparation beaucoup plus aisée.

Nous avons consacré deux chapitres à l'étude de l'action des alcalis caustiques sur les éthers décrits précédemment et aux conclusions que l'on en peut tirer ou point de vue de la constitution de ces éthers.

Enfin, nous avons préparé quelques termes d'une série d'alcools inconnus jusqu'alors en appliquant aux éthers diphénylmaloniques la réaction de MM. Bouveault et Blanc : (réduction des éthers-sels au moyen du sodium et de l'alcool absolu).

Vu et approuvé :

Nancy, le 16 novembre 1910.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 16 novembre 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie

Vu et approuvé :

Nancy, le 16 novembre 1910,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 16 novembre 1910,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

ERRATA

Page 25. — 23e ligne, au lieu de ditolyl... lire : diméthyl-diphényl.

Page 36. — 8e ligne, id.

Page 76. — 22e ligne, id.

NANCY — IMPRIMERIE P. PIERRON, 1, RUE DU FOUR